Ы j fhjs dxfЄ ƒ ʀ ʊмʊ, 2013, ls.8, ¯ 1

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

υ ƒ ʂ 665.61.7

‡ʀ‡ƒƒʀ‹ƒƒ‡ʀ‹ʊʀƒ‡ƒʀʊƒƒʀ‹ʊƒ‡‡ SAPO-34

‡ʀʊƒƒ‡‹ƒʀʀƒƒʀ∨ʀ∨ʀ‡ƒƒ‡ʊƒƒƒʀ∧ƒ‡ƒʊƒ

*Ƒ .ф. ʊ tęj cęj tc, cęj dęj tєOłz dz ? нcftęj Ƒlststc, Ы .∧ . ʊ tęj ls ʷ Ƒ tsɔ, ʟOɔ j нłzˣ ʰ cf? Ƒ Oʷ j нtєs?,

*Ы .н . ƒ Oʰ Ƒj ɔ O, fhjstєOʰ cf? dxOzцdz ? fhjslstєzнdxfЄ, н .Ы . н tsЄ tsdxsɔ O, Oʰ fhjcftєOłłs,

**ʀ .ʀ . ʀ ɔ Ołłxsɔ O, tftєsʷ j fhjstc, **ƒ .ƒ . Ƒ dz ʟj ɔ O, ʟOɔ j нłzˣ ʰ cf? dxOзtstєOlststєcƒj ?,

*Ы .ƒ . ƒ fhj Ƒ tsɔ O, ʟOłƷ cęj dęj tєOłz dxsсtsнcftęj Ƒlststєo

Ƒ Oʷ j нtєOцj ¬ dxsdxscƒcf dęj ʷ lsj ¬ cfƷƒцj fhj Ƒtscts fhjcfłłs j ʟOcf cfhj Ƒlfhjs ɔj dxłxscts ɤ cf нЄ tscts lststfdxfɔO

cfƷ ф.ƒ . ы Oʰ Ƒcftєsɔ O ƒ ʀ ʊмʊ cfƷ ƒ .Ы . ƒ tsdxjsdxsfhjsɔ O, ƒ tsfhjɔ O, 119571 ƒ tsfhjfʷ

*ƒ OO «ƒ Ołzцdxs-cfhjfhjj нtsɔ Ołs j dz fhj Ƒ? cfdxцj j dęj tєdz ? цj dłs tc «нcfdłs j ʟ», ƒ tsfhjɔ O, 119571 ƒ tsfhjfʷ

** ʀ dxfhjs cfłs łzłs dęj ʷ lsj ¬ cfƷƒцj fhj Ƒtscts fhjcfłłs j ʟOcfƷ ф.Ы . ʊ tstfцfj ɔ O ƒ ф ƒ ,

ƒ tsfhjɔ O, 119991 ƒ tsfhjfʷ

e-mail: yurytreger@gmail.com

Ƒ tєtsцj fhjn Ƒ Ołs Oxfcfцj fhj Ƒtscts tfcftєsxfƒL O ¬ dxstєcfhjs tscts dęj lscfdO cfhjhjцj нtsɔ Oxfzцftєcf 425 cf 450°н, dęj Ofhjjsɔ ts? tftsнOцj ¬ dxstєcfhjs tscts dęj lscfdO 3.6ï 4 ч$^{-1}$ dO tєO xfцfxz.¬ fhjcfxfЄ tsOxfz dęj ʷ tsfhj ʷ Ołs O¬: SAPO-34 ï цfhjs O ʷ ʷ O.O, dęj нcfʷ cfцftєsɔ Oxfz.? Fe_2O_3 (SAPO-34^{Fe}); dęj нcfʷ cfцftєsɔ Oxfz.? SiO_2 (SAPO-34^{Si}); dęj нcfʷ cfцftєsɔ Oxfz.? dęj Oxfцj dęj (SAPO-34^{Mg}). ‡ cftєsxfƒL ¬ dxstєcfhjs tscts dęj lscfdO dO ‹ lscf¬ Ƒ Ołs Oxfƒ L Ołs tstєO¬ tsfhjʰ j fhjs ɔ dxj lsfhjʷ fhj fцj dęj Ƒ lscfɔ dz.dęj tftsdłzцj dxцj dęj ‹ lscfdęj dO υ fhjs Oxfɔ dęj dęs цłs tftцєtsdO цfxz dO ʷ O¬ lscfɔ dxfhjs ʹ Ƒ Ołs Oxfƒ L Ołs tstєɔ fhjxfцj O lsfhjʷ tftsdęj tєj łzɔ j dxfцj dęj ʷ tftєsнsdцj cfłs j dz dxfhjscf tstʳ lsO ч lsj tftj dz. нj ʟO¬ lscfɔ O цfcf Ƒ Ołs Oxfƒ L Ołs tstєɔ łzdęj dzʰ O lsfhjʷ ɔ fhjцj нłzˣ ʰ j dęj tєʷ нłz SAPO-34^{Mg} > SAPO-34^{Fe} > SAPO-34^{Si} > SAPO-34. ƒ j ʟłzdz lsO łsʳ cfhj fhjцj нtsɔ Oxfцf? tftsƒO.ʳ ɔO‹ ls, цłsts fцj dęj Ƒ lscfɔ dxfhjs ʹ tsєtєO tsɔ Oxfцf ʷ ‹ lscfdęj dO dxƒ¬ нcflsfhjʷ ɔ ʟO ɔ cfhjcftsfhjs cf tsls fhjs j tƒj dxf нj ʟO¬ lscfɔ O цfcf Ƒ Ołs Oxfƒ L Ołs tstєO ƒ tftєj нj dęj dz. ʟO¬ sdxdęj tєdxfhjs cf ɔ dxf ʷ dxf ʷ dęOfhjsɔ ts? fhjtstєsfhjs cf tftsнOцf cfhjƒtsнdxstsцєj Oęj lsO (2.52ï 8.52 ч$^{-1}$) dO Ƒ sdxj tєfhjʷ ¬ dxstєcfhjs tscts dęj lscfdO cf fцj dęj Ƒ lscfɔ dxfhjs ʹ tsєtєO ʟtsɔ Oxfцf ʷ ‹ lscfdęj dO ęj Ołs Oxfƒ L Ołs tstєO fhjцj нtsɔ Oxfцf ʷ SAPO-34 tsєdO нęj lsɔ ʳ fhjƒ ts? tƒj tєdsxfцf L Oxfz dxs? O¬ lscfɔ dxfhjs ʹ ʷ (Ƒ sdxj tєfhjʷ ï 80%), tsdO вtsdęj fhjs Oɔ cfdz dO ɔts ɔtęj dęj dxf tftsfhjɔ O dęj dxf ʷ fhjнtdxstcfdęf tsєtєO цfxzf cfhjʳ lsOxfz.¬ Ƒ Ołs Oxfƒ L Ołs tstєɔ. нj dęj Ƒ lscfɔ dxfhjs ʹ tsєtєO tsɔ Oxfцf ʷ ‹ lscfdęj dO dO ‹ lstsfz Ƒ Ołs Oxfƒ L Ołs tstєj нtsfhjs cfęj ls 50ï 54% dęj sdz ęsdz цj ɔʳ j fhjtzsɔ O dxfцʰ cfj tsdęj ʷ cfdz, ‹ lscfdęj dz Ƒ Ołs Oxfƒ L Ołs tstє SAPO, fцj dęj Ƒ lscfɔ dxfhjs ʹ tsєtєO tsɔ Oxfцf ʷ, dęj lscfdz ¬ dxstєcfhjsʳ ?, Ƒ sdxj tєfhjʷ.

Ы ɔ j нęj dxfцj

Ы dxOfhjsʷʰ j j ɔ tęj fzʷ tsfhjtsɔ dz fzf tftєtsfzʰ dęj dz dz fzf fhjtsfhjsвOłzf tftєtscf L ɔ tsнfhjsɔ O ʷ lscfdęj dxOʷ ɔ dzʷʳ lsfhj:

- tftєtsцj fhjn tf Ołtsɔ tscts Ƒ tęj Ƒ cfdxs O lzcdęj ɔ tsнts-tєtsнtsɔ, нdzʷ Ƒ slststєtscts ɔ Ƒ O цj fhjs j tsfhjtsɔ dxtscts cf ¬ tsнdxscts frj tєʷ cf fhjtsdz L zj lsfhj ‹ lsOdz, tftєtsf Oдz вlzlsOdxsɔ O ʷ ʷ tєO цcfʷ, O lsO ‹ j dxOʷ lsO cf cO L ts? dz;

- Ƒ Ołs Oxfцf lscf цj fhj Ƒ cf? Ƒ tęj Ƒ cfdxcʳ ɔ Ƒ cftfʷʰ j fzf fhjtsj, frj tєʷ j ɔ ts? вO.ts? нdzʷ lzfhjOdxsɔ ts? Ƒ slststєtscts ʷ ɔ dzʷʳ lsfhj ɔ O lzlzdędz ? cO L ts? dz, tsfhjOlstsцdz j dęj ʷ lsj tftєtsнlz Ƒ lsʳ (dęO L zls, Ofhj ʷ O dz lscf ls.н.).

ƒ dzʷ ƒ tsfhjfhjcf, tsвdO нO ʰ j ? L dO цf lsj dz dz dęf L O f O¬ fhjdęf tftєcftєtsнdxscts cO L O, O lszOdz dz dęf ʷ ɔ dzʷʳ lsfhj fhjtsfhjsвʳ tftsdzцj dxcf ʷ dxcf L ʰ cf¬ tsdęj ʷ cfdxs ɔ dO tsfhjdxsɔ j ¬ cfdęf цj fhj Ƒ ts? tf j tęj tєOвtslsƒcf tftєcftєtsнdxscts cO L O ɔ lsO Ƒ cj вO.tsɔʳ j dęf dxsdxsdęj tєʳ, Ƒ O Ƒ ‹ lscfdęj dz cf tftєtsf cfdęj dz, tftslstęj вdxsfhjʳ ɔ Ƒ tslststєʳ ¬ lzɔ j dxf цf ɔ O j lsfhj fhj Ƒ O ч нʳ dęj cf нtsнtsdęf [1, 2].

ʅ O f вtsdęj j tftєcf ɔ dęj Ƒ O łsj dz dz dęf dęj lstsнO łdęf tftsdzцj dxf ʷ dxf L ʰ cf¬ tsdęj ʷ cfdxs ɔ cf L tftєcftєtsнdxscts cO L O tftęj нfhjO ɔ dz ʷʳ lsfhj fhjцj нlzˣ ʰ cj dxcf цfcftєsɔ O dxfцf ʷ [3]:

- tftєʷ dęsj Ƒ Ołs Oxfцf lscf цj fhj Ƒ tsj tftęj ɔ tєO ʰ j dxcj dęj dęj lsO dxO ɔ ‹ lscfdęj dzi tsƒcf fhjцf lsj dz dxO ʷ Ƒ tsdxцj dxfO цf ʷ dęj lsO dxO)

- tftsdzцj dxcj dxf L ʰ cf¬ tsdęj ʷ cfdxs ɔ tftj tęj tєO вtslsƒ ts? dęj lsO dxO цj tęj L fhjcf dxsj L-cO L, dęj lsO dxsdzнcf dęj lscf dxs ɔʳ ? ‹ ʷ cftc;

- tftsdzцj dxcj ‹ lscfdęj dxO cf L ¬ dxstєcf fhjstscts dęj lscf dxO, cj dęj tєcftєdzj dęsdcts cf L tftєcftєtsнdxscts cO L O dęj lstsнtsdęj ts? cf fhjdzцj dz dxscts ¬ dxstєcftєtsɔ O dxcf ʷ dęj lsO dxO

‹ j tєcf fhj j Ƒ lscf ɔ dz dęj fhjtsfhjsвtsdęj ʷ ɔ dzʷ j lsfhj tftj tęj tєO вtslsƒ O tftєcftєtsнdxscts cO L O ɔ ‹ lscfdęj dz цj tęj L tftєtsdęj ч lzlstsцdz ? fhjcf dxsj L ¬ dxstєcf fhjstscts dęj lscf dxO ‹ tєtsцj fhjn ʷ ɔ dzʷ j lsfhj нɔ lz¬ fhjsOнcf ? dz dęj dxO tftj tєɔ ts? fhjsOнcf cf L tftєcftєtsнdxscts cO L O fhjcf dxsj L cf dz j lsfhj ¬ dxstєcf fhjʳ ? dęj lscf dz dxO ɔ lststєts? ï ¬ dxstєcf fhjʳ ? dęj lscf dz tftsнɔ j tєcO j lsfhj Ƒ Ołs Oxfцf lscf цj fhj Ƒ tscf łz tftєtsdxцL lz ɔ tsdęj ʷ cfdz ч ï 4. ‹ tєcf ‹ lstsdęj ¬ dxstєcf fhjʳ ? ɔ tsнtstєtsн, tsвtєO łzˣ ʰ cf? fhjʷ dxO ɔ lststєts? fhjsOнcf, tftsнO j lsfhj dxO ts Ƒ cf fhjцf lsj dz dxsj ¬ dxstєcftєtsɔ O dxцj dęj lsO dxO lsO Ƒ cf dęj tsвtєO tsdęj tftsdzцO j lsfhj L O dęj Ƒ dzlsʳ ? tftєtsцj fhjn tftsf ¬ dxstєdz.

ʅ O tftsfhjцj нdęj j ɔ tęj dęj ʷ ɔ ¬ tsнj cf fhjfhjцj нtsɔ O dxцf ʷ tftєtsцj fhjn O tftєcftєtsdxцf L O ¬ dxstєcf fhjstscts dęj lscf dxO вʳ dz tftєtsцj fhjs cftєtsɔ O dz tєʷ н Ƒ Ołs Oxfцf lscf цj fhj Ƒ cf¬ fhjcf fhjsj dęj tsвj fhj j цf ɔ O ʰ cf¬ fhj dęj Ƒ lscf ɔ dxsj tftsdzцj dxcj dxf L ʰ cf¬ tsdęj ʷ cfdxs ɔ ч ï 4 [4, 5], fhjęj нcf Ƒ slststєʳ ¬ tsfhjsвtsj ɔ dxf dęOdxfцj tftєcf ɔ dęj Ƒ O ʳ ls цj tsdxf ls ZSM-5 cf fhjdxf Ƒ tsOdz dęsʷ tsfhj ʷ O ls SAPO-34 [6, 7].

Ƒ Ołs Oxfцf L Ołststє SAPO-34, cf dęj ʰ cf? fhjstdz Ƒ lszłdz ʰ O вO.cf lsO cf fhjsнj tєч O cf? dęf Ƒ tєtsf tstєʳ 3.8ï 4.0 Å, tsвj fhj j цf ɔ O j lsɔʳ fhjs Ƒ lzʰ fhj dęj Ƒ lscf ɔ dxsfhjʰ tsвtєO tsɔ O dxf ʷ ‹ lscfdęj dxO [8]. ф dxOdxf L dxf lsj tєO łzłєʳ, tftsfhj ʷʰ j dz dxs? tftєtsцj fhjn Ƒ Ołs Oxfцf lscf цj fhj Ƒ tscts tf cftєtsdxf L O ¬ dxstєcf fhjstscts dęj lscf dxO tftsƒO.ʳ ɔO j lsɔ, цłsts dęsнdʷ cf Ƒ O цf ʷ

SAPO содержащие переходные (Co, Fe, Mg, Mn) металлы являются перспективными катализаторами получения олефинов из метанола [1–8]. Однако большинство исследований посвящено изучению влияния условий синтеза на свойства SAPO-34 и определению оптимальных условий синтеза, при которых достигается максимальная конверсия метанола в олефины. Вопросы же влияния на свойства SAPO-34 и на его каталитические свойства способов введения переходных металлов в состав цеолитов, а также влияния последовательности введения компонентов в состав цеолитов, остаются открытыми. Так, в работе [9] показано, что при одинаковом содержании кобальта в цеолитах SAPO-34, полученных одностадийным и двухстадийным способами, последовательность введения компонентов в состав цеолитов оказывает существенное влияние на их каталитические свойства в реакции получения олефинов из метанола. Так, при одинаковом содержании кобальта в цеолитах SAPO-34 конверсия метанола в олефины при 450°С и времени контакта 2.52 г 8.52 г⁻¹ ч. Такие различия в каталитических свойствах цеолитов SAPO-34, полученных одностадийным и двухстадийным способами, авторы объясняют различным распределением кобальта в объеме и на поверхности цеолитов. Для выяснения влияния последовательности введения компонентов в состав цеолитов SAPO-34 на их свойства в реакции получения олефинов из метанола в данной работе нами были синтезированы цеолиты SAPO-34 одностадийным способом, а также двухстадийным способом с использованием в качестве «затравки» цеолитов SAPO-34 с различным содержанием железа, кремния и магния. Цель данной работы состоит в изучении влияния последовательности введения компонентов в состав цеолитов SAPO-34 на их свойства в реакции получения олефинов из метанола.

Экспериментальная часть

Для синтеза цеолитов SAPO-34 использовали следующие реактивы: 85%-ный водный раствор ортофосфорной кислоты, 25%-ный водный раствор коллоидного кремнезема, гидроксид алюминия, 25%-ный водный раствор гидроксиметиламина, 25%-ный водный раствор тетраэтиламмония гидроксида, 25%-ный водный раствор аммиака, дистиллированную воду, а также соли нитратов железа, магния и кобальта. Синтезы цеолитов SAPO-34 проводили в стеклянном реакторе с мешалкой при перемешивании реакционной смеси со скоростью 500 об/мин. Для синтеза цеолитов SAPO-34 одностадийным способом в реакционную смесь, состоящую из 2-3 г воды, 425 г 450°С, время синтеза 2.52 г 8.52 г⁻¹. Такие различия в каталитических свойствах цеолитов SAPO-34, полученных одностадийным и двухстадийным способами, авторы объясняют различным распределением кобальта в объеме и на поверхности цеолитов. Для выяснения влияния последовательности введения компонентов в состав цеолитов SAPO-34 на их свойства в реакции получения олефинов из метанола в данной работе нами были синтезированы цеолиты SAPO-34 одностадийным способом, а также двухстадийным способом с использованием в качестве «затравки» цеолитов SAPO-34 с различным содержанием железа, кремния и магния. Цель данной работы состоит в изучении влияния последовательности введения компонентов в состав цеолитов SAPO-34 на их свойства в реакции получения олефинов из метанола.

Синтезы цеолитов SAPO-34 одностадийным способом

Для синтеза цеолитов SAPO-34 использовали следующие реактивы: 85%-ный водный раствор ортофосфорной кислоты, 25%-ный водный раствор коллоидного кремнезема, гидроксид алюминия, 25%-ный водный раствор гидроксиметиламина, 25%-ный водный раствор тетраэтиламмония гидроксида, 25%-ный водный раствор аммиака, дистиллированную воду, а также соли нитратов железа, магния и кобальта. Синтезы цеолитов SAPO-34 проводили в стеклянном реакторе с мешалкой при перемешивании реакционной смеси со скоростью 500 об/мин. Для синтеза цеолитов SAPO-34 одностадийным способом в реакционную смесь, состоящую из 2-3 г воды, 425 г 450°С, время синтеза 2.52 г 8.52 г⁻¹. Такие различия в каталитических свойствах цеолитов SAPO-34, полученных одностадийным и двухстадийным способами, авторы объясняют различным распределением кобальта в объеме и на поверхности цеолитов. Для выяснения влияния последовательности введения компонентов в состав цеолитов SAPO-34 на их свойства в реакции получения олефинов из метанола в данной работе нами были синтезированы цеолиты SAPO-34 одностадийным способом, а также двухстадийным способом с использованием в качестве «затравки» цеолитов SAPO-34 с различным содержанием железа, кремния и магния. Цель данной работы состоит в изучении влияния последовательности введения компонентов в состав цеолитов SAPO-34 на их свойства в реакции получения олефинов из метанола.

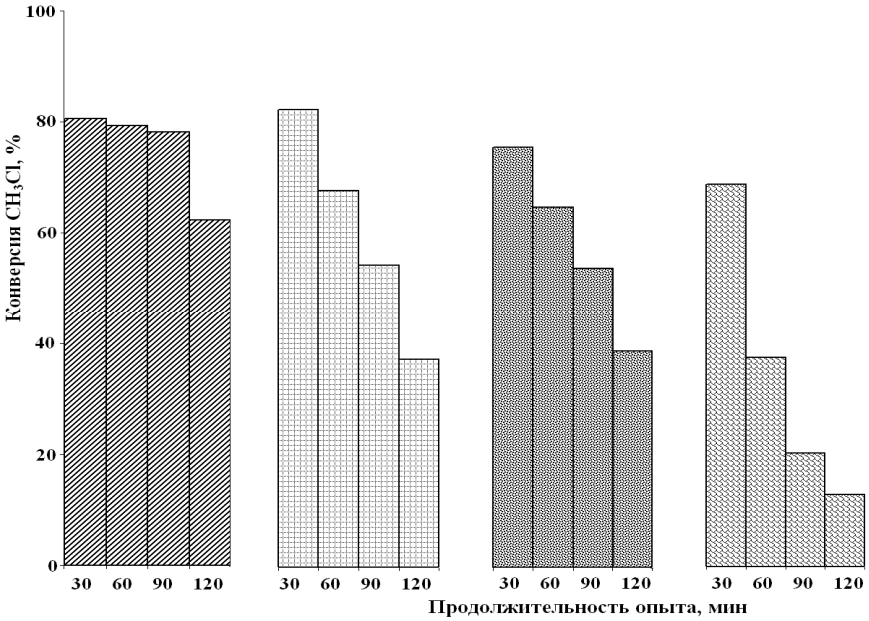


Рис. 1. Зависимости конверсии CH_3Cl от времени контакта (температура 425°С; скорость потока 3.6 г 4 г⁻¹): ▨ – SAPO-34; ▦ – SAPO-34^{Fe}; ▩ – SAPO-34^{Si}; ▧ – SAPO-34^{Mg}.

Таблица 1. Некоторые физико-химические свойства катализаторов SAPO-34, SAPO-34^{Si}, SAPO-34^{Fe} и SAPO-34^{Mg}

Свойства	SAPO-34	SAPO-34^{Si}	SAPO-34^{Fe}	SAPO-34^{Mg}
Удельная поверхность S, м^2/г	600	530	530	440
Объем пор V, см^3/г	0.30	0.26	0.26	0.26

Таблица 2. Конверсия метанола и селективность образования C_2H_4 на катализаторах SAPO-34, SAPO-34^{Si}, SAPO-34^{Fe} и SAPO-34^{Mg} при 450^{0}С, время контакта 3.6 г·ч/моль

Катализатор	Конверсия CH_3OH, %	Селективность образования C_2H_4, мол.%
SAPO-34	84	60
SAPO-34^{Si}	77	62
SAPO-34^{Fe}	77	58
SAPO-34^{Mg}	77	62

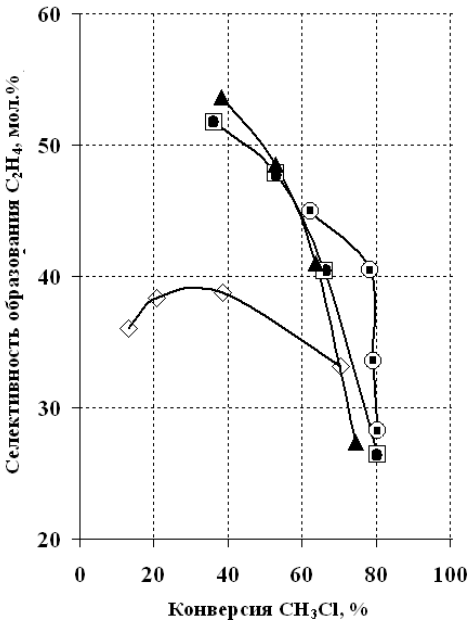


Рис. 2. Зависимость селективности образования C_2H_4 от конверсии CH_3Cl на катализаторах SAPO-34, SAPO-34^{Si}, SAPO-34^{Fe} и SAPO-34^{Mg} (температура 425^{0}С; время контакта 3.6 г·ч/моль): ■ – SAPO-34; ■ – SAPO-34^{Fe}; ▲ – SAPO-34^{Si}; ◇ – SAPO-34^{Mg}.

Таким образом, модифицирование цеолитов ионами железа, кремния и магния приводит к изменению их кислотных свойств, что сказывается на их каталитической активности в реакции получения этилена из метанола. Наиболее высокая конверсия метанола (~81, ~55, ~49, ~23%) наблюдается на катализаторах SAPO-34^{Mg} > SAPO-34^{Fe} > SAPO-34^{Si} > SAPO-34. Для всех катализаторов в течение 120 часов достигается стабильная конверсия метанола в этилен, которая для SAPO-34^{Si} и SAPO-34^{Fe} составляет ~39% и для SAPO-34^{Mg} ~20 и 40%.

Для катализаторов SAPO-34, SAPO-34^{Fe}, SAPO-34^{Si}, SAPO-34^{Mg}, не обладающих кислотностью, которая приводит к образованию ароматических углеводородов, и имеющих высокую селективность по этилену, в отличие от цеолитов ZSM-5 и ферриерита, которые дезактивируются в течение 20 часов, не наблюдается снижения конверсии метанола в течение 120 часов. Это свидетельствует о высокой стабильности данных катализаторов, что позволяет использовать их в промышленном процессе получения этилена из метанола.

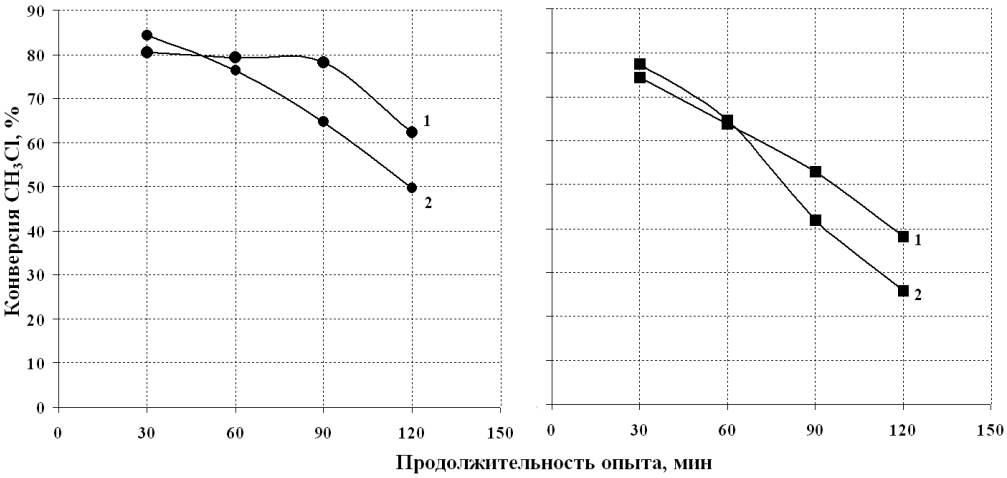
Таким образом, модифицирование цеолитов ионами железа, кремния и магния приводит к изменению их кислотных свойств, что сказывается на их каталитической активности в реакции получения этилена из метанола. Наиболее высокая конверсия метанола (~81, ~55, ~49, ~23%) наблюдается на катализаторах SAPO-34^{Mg} > SAPO-34^{Fe} > SAPO-34^{Si} > SAPO-34. Для всех катализаторов в течение 120 часов достигается стабильная конверсия метанола в этилен, которая для SAPO-34^{Si} и SAPO-34^{Fe} составляет ~39% и для SAPO-34^{Mg} ~20 и 40%.

Для катализаторов SAPO-34, SAPO-34^{Fe}, SAPO-34^{Si}, SAPO-34^{Mg}, не обладающих кислотностью, которая приводит к образованию ароматических углеводородов, и имеющих высокую селективность по этилену, в отличие от цеолитов ZSM-5 и ферриерита, которые дезактивируются в течение 20 часов, не наблюдается снижения конверсии метанола в течение 120 часов. Это свидетельствует о высокой стабильности данных катализаторов, что позволяет использовать их в промышленном процессе получения этилена из метанола.

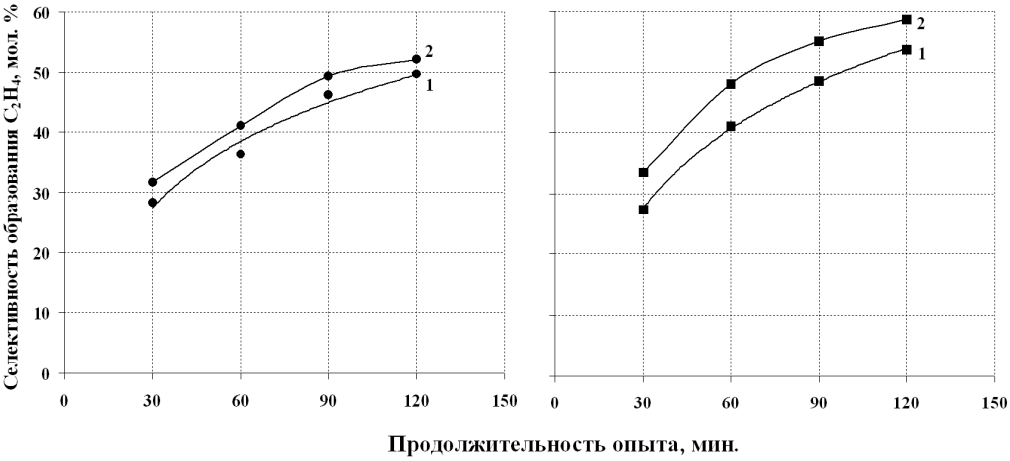
Для катализаторов SAPO-34, SAPO-34^{Si}, SAPO-34^{Fe} и SAPO-34^{Mg} при температуре 425 и 450^{0}С, время контакта 3.6 г·ч/моль исследована зависимость селективности образования этилена от конверсии метанола [4]. Для каждого катализатора исследована зависимость селективности образования этилена от конверсии метанола при температуре 450^{0}С, время контакта 3.6 г·ч/моль (рис. 2). Для всех катализаторов, кроме SAPO-34, наблюдается снижение селективности образования этилена при конверсии метанола выше 60%. Для SAPO-34 селективность образования этилена остается высокой при конверсии метанола до 80%.

lzəj dzfuj dzfj fnj dzj Çlsfə dzsfhjsf tsвteOtsəOdzfw ɩlsfdj dzO fn tetsfhjstsdz lsj dzfj teOslzte в tsdzj tsh lzlsfdzs нdzy SAPO-34Si. Γ dzy SAPO-34 ɩlstsls tftsÇOLOlsj dz tsfhjO-dzfny tfteOÇlsfuj fnÇf вj L cfLdzj dzj dzfÇ? (tefn, 4).

ɩ tefc tfts>r h j dzfcf lsj dzfj teOslzte fnÇ-teOdzy j lsfny нfdzOdzÇfÇO cfLdzj dzj dzfw fnj dzj Çlsfə dzsfhjsf tsвteOtsəOdzfw ɩlsfdj dzO ə LOəcfnfdzsfhjsf tsls Çtsdzəj tefnfcf Γdzstefhjstsgts dzj lsfdzO. Ir fnÇOy fnj dzj Çlsfə dzsfhjs tsвteOtsəOdzfw ɩlsf-dj dzO (59% dzsdz), tftsÇOLOdzdzOy dzO 120-ts? dzfdztsfr lsO Çlsodzf LOststsdz SAPO-34Si, fnstslsəj lsfhjəlzj ls dzOвdz - нOj dzsdzz dzfLÇtsdzz LdzOuj dzfg Çtsdzəj tefnfcf Γdzstefhjsts-gts dzj lsfdzO (26%). ʈ tsfhjs fnj dzj Çlsfə dzsfhjsf fnywLOdz fn lzdzj dzh j dzfj dz Çtsdzəj tefnfcf, Çtslststeoy, ə fnytsg tsuj-tej нs, LOəcfnfls tsls Çtsdzfuj fhjsO lzdzj tetsнfnjsj tesOf cfΓ tslsdtsxj dzf?. ɩ tsdzuj dzdz j tej LzdzlsOr Γtstetsh ts fnjsdzOfhjg lsfny fndzfls j teOslzte dzs нOdzdz dzs [11].



ʈ cfn 3. Γ cfdzdzs Çlsfə cfLdzj dzj dzfw Çtsdzəj tefnfcf CH_3Cl dzO fnfdzfÇtsOdz dzsw tsfw OlsOΓ (dzOfnfnsəOy fnÇtstetsfhjs tftsнOufcf Γdzstefhjstsgts dzj lsfdzO 3.6ï 4 ufï1) tftefcf 425⁰н (1) cf 450⁰н (2):
ï SAPO-34; - SAPO-34Si.



ʈ cfn 4. Γ cfdzdzs Çlsfə cfLdzj dzj dzfw fnj dzj Çlsfə dzsfhjsf tsвteOtsəOdzfw C_2H_4 dzO fnfdzfÇtsOdz dzsw tsfnyw OlsOΓ (dzOfnfnsəOy fnÇtstetsfhjs tftsнOufcf Γdzstefhjstsgts dzj lsfdzO 3.6ï 4 ufï1) tftefcf 425⁰н (1) cf 450⁰н (2):
ï SAPO-34; ï SAPO-34Si.

ɩ dzOufcflsj dz dzsj ədzfwdzfj dzO OÇlsfə dzsfhjs ÇOlsO-dzfLOststeO j gts fhjsOвcfdz dzsfhjs, O lsOÇxj fnj dzj Çlsfə-dzsfhjs tsвteOtsəOdzfw ɩlsfdj dzO tftsdzj dzs lsj dzfj teO-lzlzte, tsÇOLr əOj ls əOte cftetsəOdzfj dzOfnfnsəOts? fnÇts-tetsfhjsf tftsнOufcf cfnÇtsнdzsgts fn tew. н ujdzg tstftej-нj dzj dzfw ɩlsfΓ LOÇtsdzsdzj tedzsfhjsj? dzO ÇlsOdzfLOststej SAPO-34 cfLzujdzs ədzfwdzfw dzOfnfnsəOts? fnÇtstetsfhjsf tftsнOufcf Γdzstefhjstsgts dzj lsfdzOdzO tftsÇOLsj dzf tftesujfnÇO

l OÇнj dzs, ulsts Çtsdzəj tefnfw Γdzstefhjstsgts dzj lsfdzO fnyh j fhjsəj dzdzs LOəcfnfls tsls dzOfnfnsəOts? fnÇtstetsfhjsf tftsнOufcf cfnÇtsнdzsgts tej Oj dzs O υəj dzfujdzfj dzOfnfnsəOts? fnÇtstetsfhjsf tftsнOufcf Γdzstefhjstsgts dzj lsfdzO вtsdzj ujdzə 3 teOLO tftefcftsнOls Çtftj dzfg tftj teətsdzOufdz dzs? OÇlsfə dzsfhjsf ÇlsOdzfLOststeO dzO 25%.

н dzj нlzj ls tslsdzj lsfls, ulsts tftsər h j dzfj dzOfnfnsəOts? fnÇtstetsfhjsf tftsнOufcf Γdzstefhjstsgts dzj lsfdzO tftefcftsнOls Çвtsdzj tej LÇtsdzz tfOj dzfg OÇlsfə dzsfhjsf ÇlsOdzf-LOststeO ə LOəcfnfdzsfhjsf tslsftetsнtsdzycfj dz dzsfhjsf tstfr lsO ɩ OвdzH нOj dzOy LOəcfnfdzsfhjs fnycfнj dz fhjs-əlzj ls ts вr fhjstets? нj LOÇlsfəOufcf ÇlsOdzfLOststeO tftefc вtsdzh cfΓ dzOtdzLÇΓ.

ɩ dzOufcflsj dz dzsj fndzfxj dzfj fhjsj tfj dzfc Çtsdzəj tefnfcf Γdzstefhjstsgts dzj lsfdzO tftefc tftsər h j dzfcf dzOtdzLÇcf dzO ÇlsOdzfLOstsg tftefcftsнOls Ç fhjh j fhjsəj dzdzsdzz tetsfhjsz fnj dzj Çlsfə dzsfhjsf tsвteOtsəOdzfw ɩlsfdj dzO ɩ tefc dzOÇfnfj-dzOdz dzs? dzOtdzLÇj dzO ÇlsOdzfLOstsg (8.52 uï1) fnj dzj Çlsfə dzsfhjs tsвteOtsəOdzfw ɩlsfdj dzO dzO 120-ts? dzfdztsfr lsOнtsfhjsfcGj ls 54% dzsdz

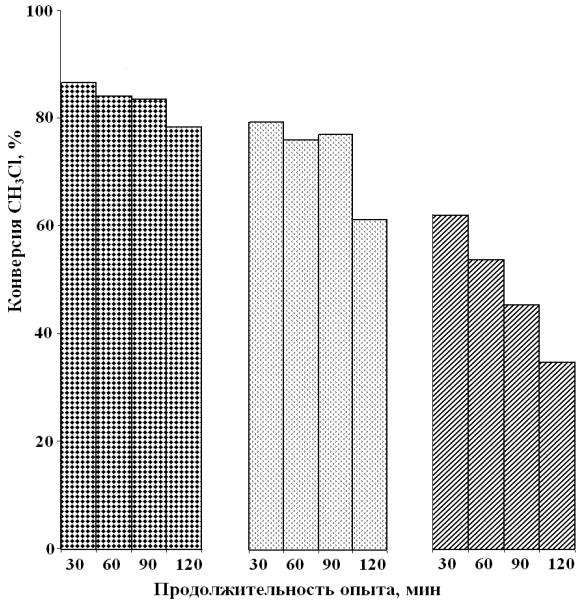


Рис. 5. Конверсия CH_3Cl на кислотных цеолитах SAPO-34 при 425°С и объемной скорости подачи смеси CH_3Cl – N_2 (1 : 1) 2.52 ч$^{-1}$; 5.20 ч$^{-1}$; 8.52 ч$^{-1}$.

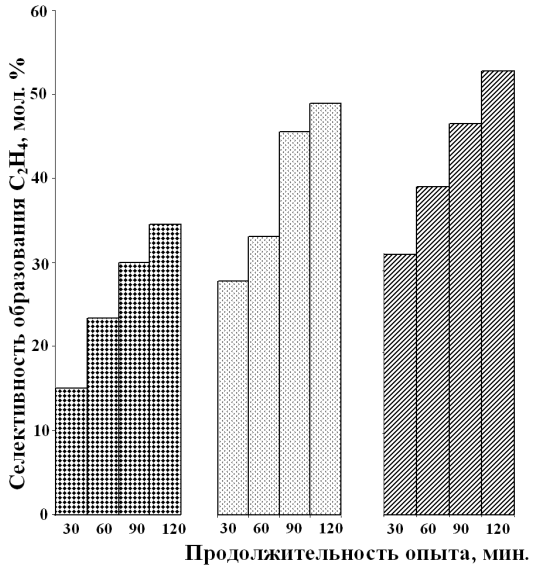


Рис. 6. Селективность образования C_2H_4 на кислотных цеолитах SAPO-34 при 425°С и объемной скорости подачи смеси CH_3Cl – N_2 (1 : 1) 2.52 ч$^{-1}$; 5.20 ч$^{-1}$; 8.52 ч$^{-1}$.

Из кислотных форм цеолитов SAPO-34 наиболее высокая конверсия CH_3Cl наблюдается для цеолитов, модифицированных ионами железа и марганца, а также для цеолитов, модифицированных ионами кремния, по сравнению с цеолитами, модифицированными ионами алюминия. Наибольшая селективность по этилену наблюдается для цеолитов, модифицированных ионами кремния, по сравнению с цеолитами, модифицированными ионами алюминия, железа и марганца.

Выводы

Из представленных в настоящем сообщении SAPO-34, SAPO-34^{Si}, SAPO-34^{Fe}, SAPO-34^{Mg} синтезированных кислотных форм цеолитов SAPO-34 наиболее высокая конверсия CH_3Cl (свыше 80%) наблюдается для цеолитов, модифицированных ионами марганца и железа, в отсутствие ионов алюминия. Для цеолитов, модифицированных ионами марганца и железа, наблюдается высокая селективность по этилену (~70–80%), для цеолитов, модифицированных ионами кремния, – ~50–54%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 07-03-00 2007–2013 гг.). Грант № 25 для молодых ученых 2012 г.

Литература:

1. Пономарев А.Н., Ионов В.А., Кустов Л.М., Кустов А.Л., Сидорова Ю.А., Ионов А.В. // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45. № 1. С. 19–25.
2. Ионов А.В., Ионов В.А., Кустов Л.М., Кустов А.Л., Сидорова Ю.А. // Материалы Всероссийской конференции «Научные основы получения и применения цеолитсодержащих катализаторов». С. 12 Отдельный доклад. 2011 г., Ангарск.
3. Ангелов Т., Ионов А.В., Кустов А.Л., Сидорова Ю.А., Ионов В.А. // Chem. J. (Международный электронный журнал). 2008. Т. 4. С. 28–31.
4. Wei Y., Zhang D. Highly efficient catalytic conversion of chloromethane to light olefins over HSAPO-34 as studied by catalytic testing and *in situ* FTIR // J. Catal. 2006. V. 238. P. 46–57.
5. Зверев А.В., Ионов В.А., Кустов А.Л., Сидорова Ю.А., Ионов А.В. // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. № 2. С. 89–91.
6. Taylor C.E. Conversion of substituted methanes over ZSM-catalysts // Studies in Surface Sci. & Catal. 2000. V. 130D. P. 3633–3638.
7. Svelle S., Aravinthan S., Bjørgen M., Lillerud K.-P., Kolboe S., Dahl I.M., Olsbye U. The methyl

halide to hydrocarbon reaction over H-SAPO-34 // J. Catalysis. 2006. V. 241. ¯ 2. P. 243ï 254.

8. Wei Y., Zhang D. Methyl halide to olefins and gasoline over zeolites and SAPO catalysts: A new route of MTO and MTG // Chin. J. Catal. 2012. V. 33. ¯ 1. P. 11ï 21.

9. Wei Y., Zhang D., Xu L., Chang F. Synthesis, characterization and catalytic performance of metal-incorporated SAPO-34 for chloromethane transformation to light olefins // Catalysis Today. 2008. V. 131. P. 262ï 269.

10. Izadbakhsh A., Farhadi F., Khorasheh F., Sahebdelfar S., Asadi M., Feng Y.Z. // Effect of SAPO-34ôs composition on its physico-chemical properties and deactivation in MTO process // Appl. Catal. A: General. 2009. V. 364. P. 48ï 56.

11. Soundararajan S., Dalai A.K., Berruti F. Modeling of methanol to olefins (MTO) process in a circulating fluidized bed reactor // Fuel. 2001. V. 80. ¯ 8. P. 1187ï 1197.

PYROLYSIS OF METHYL CHLORIDE INTO ETHYLENE OVER CATALYST SAPO-34 IN THE FORMS INITIAL AND MODIFIED BY METALS

Y.A. Treger*@, V.F. Tretyakov, G.S. Dasaeva*, S.V. Sokolova, I.I. Ivanova, E.E. Knyazeva**, V.Ya. Yaskova***

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology, Moscow, 119571 Russia
**R&D Engineering Centre «Sintez», Moscow, 119571 Russia*

***A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

@Corresponding author e-mail: yurytreger@gmail.com

The process of pyrolysis of methyl chloride is investigated over various silicoaluminophosphates: pure SAPO-34 phase; modified Fe_2O_3 (SAPO-34^{Fe}); modified SiO_2 (SAPO-34^{Si}); modified by magnesium (SAPO-34^{Mg}). Methyl chloride to ethylene reaction was carried out using a fixed bed reactor with the following conditions. The feed rate (WHSV, equivalent to the mass of methyl chloride) was in the range of 2.52ï 8.52 h^{-1}, time on stream (TOS) = 2 h, and temperature 425 and 450°C. It is shown that in the presence of these catalysts the process of pyrolysis of methyl chloride is carried out with selective formation of ethylene. It was observed that the initial activity of the catalysts decreases with TOS. The same order of deactivation of catalysts is practically observed: SAPO-34^{Mg} > SAPO-34^{Fe}> SAPO-34^{Si}> SAPO-34. The positive effect of coke buildup on the selectivity of ethylene formation was observed for all samples of the catalyst. The observation was made for an increase in selectivity to ethylene when the feed rate was increased. Catalyst SAPO-34 gives high initial activity (degree of methyl chloride conversion: 80%), it has longer lifetime as compared to the other samples of the tested catalysts. Selectivity of ethylene formation over this catalyst is up to 50ï 54% mol.

Key words: *light olefins, ethylene, catalyst SAPO, selectivity, methyl chloride, conversion.*