УДК 544.478+547.313

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ И ВРЕМЕНИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ СИНТЕЗЕ КАТАЛИЗАТОРА SAPO-34 ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЕГКИХ ОЛЕФИНОВ

© 2021 г. Е. Kianfar^{1,2,*}

¹ Department of Chemical Engineering, Arak Branch, Islamic Azad University, Arak, 38135/567 Iran ² Young Researchers and Elite Club, Gachsaran Branch, Islamic Azad University, Gachsaran, 63876-75818 Iran *E-mail: e-kianfar94@iau-arak.ac.ir

> Поступила в редакцию 19 июля 2020 г. После доработки 24 сентября 2020 г. Принята к публикации 18 марта 2021 г.

Исследовано влияние изменения температуры и времени кристаллизации на синтез катализаторов SAPO-34 при конверсии метанола в легкие олефины. При синтезе катализатора SAPO-34 важны два параметра, от которых зависят чистота фазы, кристалличность, кислотные свойства и, наконец, производительность катализаторов. Варьированием температуры и времени кристаллизации в диапазоне 170-210°C, 12-36 ч, соответственно, и молярного соотношения с использованием гидроксида тетраэтиламмония (TEAOH, 20 мас. %) и морфолина (MOR) в качестве матрицы (Al_2O_3 : P_2O_5 : 0.4 SiO₂: 0.5 TEAOH) : 1.5 MOR : 70 H₂O) были синтезированы 9 образцов. Последние были охарактеризованы рентгеновской дифрактометрией (XRD), сканирующей электронной микроскопией (SEM), ИК-Фурье спектроскопией (FTIR), методами определения площади поверхности (по BET) и термопрограммируеммой десорбцией аммиака (NH₃-TPD). Наконец, характеристики катализаторов были исследованы в процессе конверсии метанола в легкие олефины в реакторе с неподвижным слоем при температуре 410°С. Результаты показывают, что кристалличность, чистота фазы, размер и распределение частиц, площадь поверхности и кислотные свойства имеют большое влияние на рабочие характеристики и селективность этилена и пропилена, а сами эти свойства сильно зависят от температуры и времени кристаллизации. Результаты определения характеристик катализаторов показывают, что высокая температура снижает чистоту фазы и увеличивает размер частиц. Катализаторы, которые были синтезированы при 190°С в течение 24 ч, имеют самую высокую степень кристаллизации, подходящий размер и распределение частиц, большую площадь поверхности и подходящие кислотные центры, поэтому они демонстрируют самую высокую селективность в отношении легких олефинов в процессе превращения метанола в олефины (МТО).

Ключевые слова: синтез катализатора SAPO-34, параметры синтеза, процесс МТО, легкие олефины **DOI:** 10.31857/S002824212103014X

Легкие олефины, такие как C_2H_4 и C_3H_6 , являются важным сырьем в нефтехимической промышленности и производстве полиолефинов [1–5]. Обычно низшие олефины получают из сырой нефти с помощью, таких процессов как термический и каталитический крекинг. В то же время непрерывный рост цен на сырую нефть, ограниченность ресурсов ископаемого топлива и ожидаемое сокращение добычи нефти делают необходимым поиск другого сырья для производства легких олефинов [6–8]. Основным процессом производства легких олефинов является паровой крекинг нафты. Большое количество энергии, потребляемой в этом процессе, низкий выход легких олефинов и выбросы диоксида углерода увеличивают стоимость производства легких олефинов [9–12]. Процесс превращения МТО позволяет получать легкие олефины из природного газа или угля через метанол и в последние годы привлек повышенное внимание как альтернативный процесс [13–16]. SAPO-34 является наиболее подходящим известным на сегодняшний день катализатором для процесса МТО благо-

Образец ^а	Температура, °C	Время, ч	H ₂ O, моль	ТЕАОН, моль	MOR, моль
S-170-12	170	12	64.39	0.29	1.71
S-170-24	170	24	75.00	1.00	1.00
S-170-36	170	36	90.00	1.00	1.00
S-190-12	190	12	75.00	2.00	0.00
S-190-24	190	24	85.61	1.71	0.29
S-190-36	190	36	85.61	0.29	1.71
S-210-12	210	12	64.39	1.71	0.29
S-210-24	210	24	75.00	0.00	2.00
S-210-36	210	36	60.00	1.00	1.00

Таблица 1. Состав исходного геля синтезированных образцов и различные значения времени и температуры кристаллизации при приготовлении катализаторов SAPO-34

^а Обозначения синтезированных образцов:

S1 – S-170-12 – синтезирован при 170°C в течение 12 ч; S2 – S-170-24 – синтезирован при 170°C в течение 24 ч; S3 – S-170-36 – синтезирован при 170°C в течение 36 ч; S4 – S-190-12 – синтезирован при 190°C в течение 12 ч; S5 – S-190-24 – синтезирован при 190°C в течение 24 ч; S6 – S-190-36 – синтезирован при 190°C в течение 36 ч; S7 – S-210-12 – синтезирован при 210°C в течение 12 ч; S8 – S-210-24 – синтезирован при 210°C в течение 12 ч;

S9 – S-210-36 – синтезирован при 210°С в течение 36 ч.

даря высокой селективности (80–90%) по легким олефинам (C_2-C_4) при полной конверсии метанола [17–20]. Структура, физико-химические свойства и области применения олефинов различаются. В общем, было обнаружено, что на кристалличность и размер катализатора SAPO-34 сильно влияют температура, время и условия перемешивания в реакции кристаллизации [21–24]. Влияние условий синтеза на физико-химические свойства катализатора SAPO-34, описанное в [25–32], было проанализировано независимо от каталитических свойств и в опубликованных данных [33–38], поскольку катализаторы были приготовлены в различных условиях из разных групп прекурсоров.

Настоящее исследование направлено на изучение влияния температуры и времени кристаллизации на синтез катализатора SAPO-34 для получения легких олефинов и их каталитических характеристик в реакции МТО с целью определения подходящего катализатора для процесса МТО.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализатора Некоторые катализаторы были синтезированы гидротермальным методом с использованием гидроксида тетраэтиламмония (TEAOH, 20 мас. %) и морфолина (MOR)

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

в качестве матрицы. Источниками алюминия (Al), фосфора (Р) и кремния (Si) являются изопропоксид алюминия (AIP, Panreac), фосфорная кислота (85 мас. %, Merck) и кремниевая кислота (SA, Merck), соответственно. При непрерывном перемешивании сначала к фосфорной кислоте добавляли воду, а затем растворяли небольшое количество AIP и SA в течение 2 ч. Затем к смеси добавляли матрицу и перемешивали в течение 3 ч. Затем раствор переносили в автоклав из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием объемом 100 мл на 24 ч при температуре 463 К. Предварительно сконструированное механическое устройство с постоянной скоростью перемешивало содержимое автоклава. После этого кристаллизованный раствор центрифугировали, затем несколько раз промывали водой и сушили при температуре 353 К в течение ночи. Окончательно высушенное твердое вещество прокаливали на воздухе при температуре 823 К в течение 4 ч для удаления органической матрицы и воды, проникшей в микропоры образцов. Молярный гелевый состав синтезированных катализаторов: Al_2O_3 : P_2O_5 : 0.4SiO₂ : *x*TEAOH : (2–*x*) MOR : *y*H₂O. В табл. 1 представлен состав исходного геля синтезированных образцов и показаны различные значения времени и температуры кристаллизации при приготовлении катализаторов SAPO-34.



Рис. 1. Лабораторная схема выполнения процесса МТО.

Испытание в реакторе. На рис. 1 представлен общий вид лабораторной установки. После восстановления катализатора в печь закачивают смесь, содержащую метанол и воду (30 мас. % раствор метанола, 99.9%, Merck). Затем сырье из нижней части печи поступает в реактор. После реакции продукт, выходящий из реактора, попадает в конденсатор, где снижается его температура, чтобы предотвратить вторичные реакции. В этот момент вода и тяжелые углеводороды становятся жидкими и накапливаются в конденсаторе. Поток остаточного газа подается в газовый хроматограф GC для анализа или сбрасывается во внешнюю среду. Помимо исходного потока метанола и воды, поступающего в реактор, к капсуле с газообразным азотом подводится еще один поток. Из-за временного промежутка между синтезом и испытанием в реакторе для дегидратации и восстановления катализаторов использовали газообразный азот. Этот этап выполняли перед реакцией в течение одного часа при температуре 550°С и скорости потока приблизительно 40 мл/мин [39–40]. Для регулировки интенсивности потока перед закачкой использовался один пузырьковый расходомер. Печь, используемая в этой лабораторной установке для подачи тепла, необходимого для реактора и для проведения реакции МТО, представляет собой трубчатую печь производства компании Azar Furnace Company (длина 45 см, внутренний диаметр 4.5 см). Аппарат GC, используемый в лабораторной установке, имеет пламенно-ионизационный детектор Hewlett-Packard 5890 (FID), оборудованный колонкой Agilent J&W GS-alumina размером 30 мкм × 0.53 мм × 30 м производства компании Hewlett-Packard, предназначен для обнаружения углеводородных соединений. В этой системе невозможно измерить и обнаружить водород, диоксид углерода и монооксид углерода, поэтому процентное содержание по массе этих трех соединений в пробе газа рассчитывается по элементарному массовому балансу идентифицированных газов [39].

Исследование структурных свойств катализаторов. Порошковую рентгеновскую дифрактометрию выполняли на приборе Philips X'Pert MPD с излучением Cu K_{α} ($\lambda = 1.541$ Å) в диапазоне углов 20 от 5° до 40° с шагом 0.02°/С, работающем при напряжении 40 кВ и токе 40 мА. Автоэмиссионную сканирующую электронную микроскопию (FE-SEM) выполняли на модели MIRA3 производства компании TESCAN с разрешением 1.5 нм при напряжении 15 кВ. Общую площадь поверхности рассчитывали по формуле Брунауэра-Эммета-Теллера (ВЕТ). Концентрацию кислотных центров, а также температуру, при которой появляются пики слабых и сильных кислотных центров, измеряли с помощью термопрограммируемой десорбции аммиака (NH₃-TPD) с использованием прибора NanoSORDNS91 (производство компании Sensiran Со.). Испытания методом NH₃-TPD проводили на порции 60 мг каждого образца, находящегося в реакторе. Перед началом каждого измерения TPD образцы дегазировали в потоке гелия при температуре 500°С в течение часа, а затем охлаждали до 120°С и продували потоком гелия при 120°С для удаления физически связанного аммиака. На следующем этапе образцы нагревали от 120 до 500°С со скоростью нагрева 10°С/мин в потоке гелия. Спектры FTIR (ИК-Фурье спектроскопия) для приготовленных образцов были получены на приборе Spectrum 2000 производства компании Perkin Elmer в диапазоне волновых чисел 400-4000 см⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование кристалличности катализаторов. На рис. 2 представлены изображения дифракции рентгеновских лучей (XRD) для определения

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

Таблица 2. Относительная кристалличность приготовленных катализаторов

Ofpoper	Относительная	Размер кристалла,	
Образец	кристалличность, %	МКМ	
S-170-12	92	1.0-1.50	
S-170-24	88	1.0-2.75	
S-170-36	70	0.9-1.75	
S-190-12	95	0.7 - 1.70	
S-190-24	100	0.9-2.00	
S-190-36	91	0.9–2.25	
S-210-12	81	0.8 - 2.00	
S-210-24	76	0.8 - 2.40	
S-210-36	73	0.8-2.50	

кристаллической фазы, чистоты фазы и кристалличности синтезированных катализаторов. Путем сравнения полученных изображений с эталонными изображениями заключили, что все образцы имели пики, связанные с SAPO-34 ($2\theta \approx 9.66^{\circ}$, 13° , 16°, 17.9°, 20.52°, 25°, 25.9°, 30.8°, 31.1°) [39–41]. Согласно дифракционным диаграммам образцы S-190-36, S-210-24 и S-210-36 имеют пик при $2\theta \approx 7.5^{\circ}$, что можно отнести к цеолитам SAPO-5. В табл. 2 приведены значения процентной кристалличности каждого образца. Устанавливается пик XRD-спектра кристаллического и аморфного вещества, а процент кристалличности, полученный из измерений рентгеновского излучения, определяется отношением интенсивностей пиков кристаллических веществ к сумме интенсивностей кристаллических и аморфных веществ.

Размеры кристаллитов образцов, указанные в табл. 2, были определены на основе уравнения Шеррера [38]. В этом уравнении D – размер кристаллита (нм), λ – длина волны рентгеновского излучения, приблизительно равная 1.541 Å, β – ширина спектральной линии на половине максимальной интенсивности (FWHM), а θ – угол Брэгга. Для определения размера кристаллитов катализаторов используются дифрактограммы XRD, кроме того, рассчитать этот параметр можно с помощью программного приложения HighScore Plus.

Количественное исследование изображений FESEM было выполнено с помощью программного приложения Image J, а диапазон размеров частиц, определенных с помощью анализа FESEM, представлен в табл. 2. Размер частиц получают с помощью анализа FESEM.



Рис. 2. XRD-изображения синтезированных образцов.

Данные в табл. 2 показывают, что для образцов S-170-12, S-190-12 и S-210-12, которые были синтезированы в течение фиксированного времени 12 ч, при повышении температуры кристаллизации размер кристаллов сначала увеличивается, а затем уменьшается, что может быть связано с высокой степенью зародышеобразования (по сравнению с температурами 170 и 190°С) и отсутствием достаточного времени для их роста. При постоянном времени, равном 24 ч с повышением температуры кристаллизации до 190°С размер кристаллов также сначала увеличивался, а при последующем повышении температуры уменьшался из-за образования примесной фазы. Тенденция к изменению размера кристаллов при времени 36 ч и различных температурах кристаллизации полностью сходит на нет из-за образования фазы SAPO-5 в шестом образце

и полного сокращения числа зародышей в девятом образце. Процент кристалличности образцов S-210-12, S-210-24 и S-210-36 (синтезированы при температуре 210°С и времени кристаллизации 12, 24 и 36 ч) с пиками $2\theta = 7.5^{\circ}$ и 22.5°, полученными по результатам XRD-анализа, подтверждают это, несмотря на увеличение пиков индекса SAPO-34 в образце S-210-36 по сравнению с образцом S-210-12. Интенсивности пиков показателя чистой фазы уменьшились, что свидетельствует об уменьшении кристалличности при температуре 210°С по сравнению с образцами S-210-24 и S-210-36. Тенденция к снижению кристалличности при постоянном времени и различных температурах обусловлена также возможной нестабильностью катализатора SAPO-34 и его конверсией в аморфные фазы и другие примеси. Например, при постоянном времени

36 ч при повышении температуры кристаллизации присутствие пиков примесей в углах $2\theta = 7.5^{\circ}$, 19.9° и 22.5° говорит о тенденции к снижению кристалличности.

FTIR-анализ. На рис. 3 показаны результаты FTIR-анализа для определения функциональных групп и связей, образованных в структуре катализатора. Катализатор SAPO-34 имеет специфические пики при 621-626, 484-480, 713-877, и 1093-1402 см⁻¹, относящиеся к полосам Т-О в шестичленных кольцах, четырехугольным полосам Т-О кремния и симметричным и асимметричным колебаниям Т-О-Т, соответственно. Кроме того, связи гидроксильных групп, которые играют основную роль в работе катализатора, являются индексными связями в катализаторе SAPO-34. Спектры FTIR-анализа образцов в диапазоне связей О-Н имеют пять пиков при длине волны 3413, 3475, 3575, 3554, 3720 и 3739 см⁻¹. Последние три пика относятся к связям Р-О-Н, Si-О-Н, Al-О-Н, соответственно. Два других пика в диапазоне 3413-3477 см⁻¹ принадлежат связям Si-OH-Al и относятся к крайним кислотным центрам. Интенсивность пика, который представляет собой силу связи Si-OH-Al, коррелирует с числом кислотных центров [7]. Сравнение интенсивности этого пика для трех образцов S-190-24, S-170-24 и S-210-24 (синтезированы в течение 24 ч при температуре 170, 190 и 210°С), показывает, что по силе кислоты образцы располагаются в таком порядке: S-170-24 > S-210-24 > S-190-24, что подтверждается TPD-анализом.

SEM-анализ. На рис. 4 показано исследование формы и размера морфологии синтезированных кристаллов с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM). SEM-изображения образцов показывают, что морфология всех образцов, как и ожидалось для катализатора SAPO-34, является ку-



Рис. 3. FTIR-изображения синтезированных образцов: (1) S-170-12, (2) S-170-24, (3) S-190-24, (4) S-210-24.

бической, при этом преобладающей фазой во всех образцах является катализатор SAPO-34. Образцы S-190-36, S-210-24 и S-210-36 помимо кубических частиц имеют гексагональные геометрические объекты, относящиеся к катализатору SAPO-5. Однако из-за низкого содержания катализатора SAPO-5 в образце S-210-36 частицы этой примеси при SEM-анализе не видны.

ВЕТ-анализ катализаторов дает информацию о мезопорах, микропорах, общей площади поверхности и общему объему пор, что представлено в табл. 3. Площадь внешней поверхности и объем мезопор увеличиваются с увеличением количества воды при высоком содержании гидроксида ТЕАОН (S-190-24, S-210-24). Молекулы воды играют структурную направляющую роль для мезопор катализатора. Кроме того, молекулы воды заполняют пустой объем структуры и механически предотвращают разрушение каркаса [23]. Уменьшение объема микропор могло быть результатом увеличения объема мезопор. Приращение содержания ТЕАОН при большом содержании воды (S-190-12, S-190-36) увеличивает площадь поверхности микропор и внешней поверхности, а также объем ми-

Ofmanau	Площадь		Объем пор, $cm^3/г$			
Ооразец	поверхности, м ² /г	Размер пор, А	V _{micro}	V _{meso}	$V_{\rm total}$	
S-170-24	500	20.71	0.224	0.084	0.328	
S-190-12	508	21.38	0.184	0.101	0.285	
S-190-24	507	21.43	0.234	0.068	0.302	
S-190-36	505	21.01	0.204	0.025	0.230	
S-210-24	352	20.96	0.261	0.061	0.321	

Таблица 3. Данные ВЕТ-анализа для приготовленных катализаторов

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021



Рис. 4. SEM-изображения синтезированных образцов: (а) S-170-12; (б) S-170-24; (в) S-170-36; (г) S-190-12; (д) S-190-24; (с) S-190-36; (ж) S-210-12; (з) S-210-24; (и) S-210-36.

кропор и мезопор. Уменьшение размера кристаллов может привести к увеличению площади внешней поверхности. Большое увеличение площади поверхности и объема микропор могло быть связано с более высокой кристалличностью и меньшим содержанием примеси катализатора с более высоким содержанием ТЕАОН. При умеренном содержании воды (S-210-24, S-170-12, S-190-12) приращение ТЕАОН увеличивает площадь внешней поверхности и объем мезопор, что может быть связано с уменьшением размера кристаллов. Кроме того, объем и площадь поверхности микропор могут уменьшаться из-за уменьшения кристалличности. Анализ термопрограммируемой десорбции аммиака (NH₃–TPD). Результаты анализа термопрограммируемой десорбции аммиака (NH₃–TPD) для исследования кислотных свойств, каталитической характеристики, определения силы кислоты и количества кислотных центров трех образцов S-190-36, S-210-24 и S-210-36 представлены на рис. 5 и в табл. 4. Эти образцы были отобраны для анализа NH₃–TPD, чтобы обеспечить сравнительные условия для изучения изменений времени и температуры. Как сообщалось ранее, профили NH₃–TPD катализаторов SAPO-34 показали появление двух максимумов при температуре около

V ono nupono n	Распределение кислотности, ммоль NH ₃ /г катализатора			Температура десорбции, °С		
катализатор	слабая (А)	сильная (С)	общая кислотность	тора Температура десорбци , первый пик втор 201 215 208	второй пик	
S-170-24	0.99	1.58	2.58	201	423	
S-190-24	0.06	1.51	1.57	215	425	
S-210-24	1.22	1.48	2.70	208	453	

Таблица 4. Анализ NH₃-TPD приготовленных катализаторов

200 и 400°С, соответствующих слабым и сильным

кислотным центрам, соответственно. Первый пик на диаграммах NH₃-TPD обычно связан со слабыми кислотными центрами, вызванными связями T–O–H (T = Al, Si или P). Он находится в центре четырехмерных структур, которые способны только превращать метанол в диметиловый эфир и не способны превращать диметиловый эфир в легкие олефины. Большая площадь под этим пиком обусловлена наличием неполных структур в каталитической композиции, что приводит к снижению кристалличности образца. Среди этих трех катализаторов образец S-210-36, синтезированный при температуре 210°С и времени 24 ч, с относительно более низкой кристалличностью (0.554), имеет самые высокие слабые кислотные центры, как видно по первому пику профиля NH₃-TPD. Второй пик на диаграмме NH₃-TPD показывает сильные кислотные центры, обусловленные гидроксильными группами – SiOHAl- в катализаторе. Сильные пики поглощения при высоких температурах обусловлены большим количеством сильных кислотных центров и разновидностями Si (0-3Al) или большим количеством островков кремния в катализаторе. Эти центры подходят для получения легких олефинов. Чем выше этот пик, тем больше сила этих кислотных центров в образце. Для образца S-170-24 второй пик появился при более высокой температуре (434°С), чем у других катализаторов, поэтому этот образец имеет самую большую прочность сильных кислотных центров. С другой стороны, интенсивность второго пика указывает на количество кислотных центров и пропорциональна количеству выделяемого аммиака, которое у образца S-170-24 выше, чем у двух других образцов. Как показано в табл. 4, образцы S-170-24 и S-210-24 имеют наиболее сильные кислотные центры, и общее количество десорбированного в них NH₂ составляет 2.584 и 2.708 ммоль/г, соответственно.

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

Характеристика катализатора. Однако, как показано на рис. 6, тенденция к снижению, а затем к увеличению селективности у образцов S-170-24, S-190-24 и S-210-24 (синтезированы при постоянной 24-часовой кристаллизации и температурах 170, 190 и 210°С) также согласуется с этой логикой и анализом ВЕТ и ТРД образцов, поскольку чем выше удельная площадь поверхности и кислотность, тем больше выход легких олефинов [36]. Как показано на рис. 7, для образцов, синтезированных при постоянной температуре 170°С в разные периоды времени (12, 24 и 36 ч), при увеличении времени синтеза селективность каждого образца сначала увеличивалась, а затем уменьшалась. Тенденция к увеличению селективности этих трех образцов соответствует тенденции к увеличению их процентной степени кристалличности, поскольку с увеличением процента кристалличности (низкая аморфная фаза и неполные структуры в образце) селективность увеличивается. Тенденция изменения селективности у этих образцов также согласуется с кристалличностью образцов. Образцы S-210-12, S-190-12, S-170-12 были синтези-



Рис. 5. Изображение NH_3 -ТРD для приготовленных в течение 24 ч катализаторов: (1) S2 (синтезирован при 170°С); (2) S5 (синтезирован при 190°С); (3) S8 (синтезирован при 210°С).

Срок службы	Условия эксплуатации	Селективность олефинов, %	Время опыта, мин	Матрица (на основе Al ₂ O ₃ , молекулярная)	Лит. ссылки
Традиционный >99%	$T = 450^{\circ} \text{C}$	85.2 (C ₂ –C ₃)	242	TEA = 1.8, TEABr = 1.5	[39]
	$WHSV = 4.16 \text{ y}^{-1}$				
Традиционный = 100%	$T = 420^{\circ} C$	84.3 (C ₂ –C ₃)	166	MOR = 4	[40]
	$WHSV = 4 \ y^{-1}$				
Традиционный = 100%	$T = 425^{\circ}\mathrm{C}$	83.6 (C ₂ –C ₃)	264	MOR = 4	[41]
	WHSV = 2 y^{-1}				
Традиционный >99%	$T = 400^{\circ} C$	15.0 (C ₂ –C ₃)	_	TEAOH = 2	[42]
	$GHSV = 4200 \text{ y}^{-1}$				
Традиционный >99%	$T = 425^{\circ}\mathrm{C}$	83.0 (C ₂ –C ₃)	396	TEAOH = 0.94,	[43]
				TEA = 1.56	
	WHSV = 2 y^{-1}				
Традиционный >99%	$T = 400^{\circ} C$	83.6 (C ₂ –C ₄)	330	TEAOH = 1	[44]
	$WHSV = 0.5 u^{-1}$				

Таблица 5. Результаты определения каталитических характеристик образцов SAPO-34, синтезированных другими методами

рованы при 12 ч кристаллизации и температурах кристаллизации 170, 190 и 210°С. Первоначально селективность снижалась за счет повышения температуры синтеза до 190°С, затем увеличивалась с повышением температуры до 210°С, что является противоположной тенденции изменения размера кристаллов, а именно: с увеличением температуры синтеза размер кристаллов сначала увеличивался, а затем уменьшался. Это можно объяснить тем фактом, что по мере роста кристаллов длина пути проникновения в полостях также увеличивается, а продукты, получаемые на выходе из полости, подвергаются вторичным реакциям, что ведет к снижению их селективности [36].

Исследование влияния температуры и времени кристаллизации на катализатор SAPO-34 показывает, что большая часть активности связана с влиянием этих параметров на морфологию и свойства катализатора. При этом, за исключением нескольких случаев, функция катализатора в процессе МТО не изучалась. Результаты исследований показывают, что одновременные изменения температуры и времени могут влиять на структурные и кислотные свойства катализатора SAPO-34, что приводит к образованию легких олефинов в процессе МТО. Согласно табл. 5 в этом исследовании получена селективность по этилену и пропилену; хотя размер кристаллов был микромасштабным, она сравнима с данными исследования, в котором кристаллы имели

наномасштабные размеры. В табл. 5 представлено сравнение наших каталитических характеристик, полученных в процессе МТО, с характеристиками катализаторов SAPO-34, синтезированных другими исследователями и другими методами. Видно, что производительность синтезированных нами образцов при значительном снижении концентрации матрицы (template concentration) была выше, чем производительность катализаторов из аналогичных исследований. Важно отметить, что наши превосходные результаты были получены не только при заметном снижении содержания матрицы (template content), но и при испытаниях сырья, близкого по составу к промышленному. Модификация каркаса цеолита может выполняться с целью изменения кислотных, основных или окислительно-восстановительных свойств. Такие катализаторы подходят для использования в качестве катализаторов на основе цеолита для постоянно расширяющегося числа коммерческого использования. Иногда модификация цеолита после синтеза используется для изменения активности и селективности катализатора путем изменения структуры каркаса, размера пор или концентрации и распределения кислотных центров. Это может быть достигнуто различными методами, например изменением отношения Si/Al путем отслоения или введения новых атомов в каркас, гидротермальной обработки, обработки сильными кислотами (например, щавелевой кислотой, уксусной кислотой и т. д.) или комплексообразо-



Рис. 6. Селективность образцов катализаторов (а) S-170-24, (б) S-190-24 и (в) S-210-24 в реакции синтеза олефинов; (*1*) этилен, (*2*) пропилен, (*3*) C₂+C₃.

вателями [например, этилендиамин тетрауксусная кислота (EDTA)] и ионным обменом.

В данной работе изучены эффекты модификации цеолита SAPO-34 с использованием различных катализаторов SAPO-34 при следующих условиях реакции: температура 410°С, давление 1 бар, WHSV 2 ч⁻¹. Результаты реакций метанола с использованием различных модифицированных цео-

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021



Рис. 7. Диаграмма максимальной селективности выхода легких олефинов для синтезированных образцов катализатора (S1–S9): (1) этилен, (2) пропилен.

литных катализаторов после 8 ч работы показаны на рис. 8. Были синтезированы 9 образцов путем изменения температуры и времени кристаллизации в диапазоне $170-210^{\circ}$ С, 12-36 ч, соответственно, при молярном соотношении $1Al_2O_3$: $1P_2O_5$: $0.4SiO_2$: $1P_2O_5$: 0.5TEAOH : 1.5MOR : $70H_2O$. Процедура модификации, проведенная на цеолите, изменила конверсию метанола с 99.6% для исходного цеолита SAPO-34 на 99.7, 99.7, 99.2, 98.7, 97, 99.6, 98.6 и 98.3% для цеолита, модифицированного с использованием SAPO-34, соответственно.

Итак, образец S5 (S-190-24, синтезирован при 190°С в течение 24 ч) с относительно небольшим размером кристаллов, высоким процентом относительной кристалличности, самой высокой площадью поверхности и высокой кислотной силой имеет самую высокую селективность по легким олефинам. За ним с небольшой разницей следует синтезированный образец S7 (S-210-12); он обеспечивает наибольшую селективность по легким олефинам. Образец S9 (S-210-36) из-за высокого содержания аморфной фазы, низкого процента кристалличности и загрязненной фазы SAPO-5, по сравнению с другими катализаторами демонстрирует более короткий срок действия и низкую селективность. Образец S1 (S-170-12) из-за небольшого размера кристаллов, высокой кристалличности и средней кислотности имеет наиболее длительный срок действия. При повышении температуры или времени кристаллизации в нем образовывалась аморфная фаза, что неблагоприятно для кристал-



Рис. 8. Влияние модификации цеолита на конверсию метанола (температура 410°С, давление 1 бар, WHSV 2 ч⁻¹).

личности. Поэтому он был выбран как оптимальный катализатор для образца S5 (S-190-24).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Ehsan Kianfar, ORCID: http://orcid.org/0000-0002-7213-3772

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает признательность кафедре химических технологий Аракского филиала Исламского университета Азада, Арак, Иран, и организации «Молодые исследователи и элитный клуб» Гачсаранского филиала Исламского университета Азада, Гачсаран, Иран.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Dubois D.R., Obrzut D.L., Liu J., Thundimadathil J., Adekkanattu P.M., Guin J.A., Punnoose A., Seehra M.S. Conversion of methanol to olefins over cobalt-, manganese- and nickel-incorporated SAPO-34 molecular sieves // Fuel Process. Technol. 2003. V. 83. № 1–3, P. 203–218. https://doi.org/10.1016/S0378-3820(03)00069-9

- Park J.Y., Lee Y.J., Jun K.W., Bae J.W., Viswanadham N., Kim Y.H. Direct conversion of synthesis gas to light olefins using dual bed reactor // J. Ind. Eng. Chem. 2009. V. 15. № 6. P. 847–853. https://doi.org/10.1016/j. jiec.2009.09.011
- Fatourehchi N., Sohrabi M., Royaee S.J., Mirarefin S.M. Preparation of SAPO-34 catalyst and presentation of a kinetic model for methanol to olefin process (MTO) // Chem. Eng. Res. Des. 2011. V. 89. № 6. P. 811–816. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2010.10.007
- Alwahabi S. Conversion of methanol to light olefins on SAPO-34 kinetic modeling and reactor design, PhD Thesis, Texas A&M University, USA. 2003.
- Jean L. Effect of process parameters on methanol to olefins reactions over SAPO catalysts, Master's Thesis, Auburn University, Alabama, 2005.
- Pastore H.O., Coluccia S., Marchese L. Porous aluminophosphates: From molecular sieves to designed acid catalysts // Annu. Rev. Mater. Res. 2005. V. 35. P. 351–395. https://doi.org/10.1146/annurev. matsci.35.103103.120732
- Hajimirzaee S., Mehr A.S., Kianfar E. Modified ZSM-5 zeolite for conversion of LPG to aromatics // Polycyclic Aromatic Compounds. 2020. https://doi.org/10.1080/10 406638.2020.1833048
- Xu R., Pang W., Yu J., Huo Q., Chen J. Synthetic chemistry of microporous compounds (I) – Fundamentals and synthetic routes. Chemistry of zeolites and related porous materials: synthesis and structure, Chapter 3. 2007. P. 117–189.
- 9. Salmasi M., Fatemi S., Najafabadi A.T. Improvement of light olefins selectivity and catalyst lifetime in MTO reaction using Ni- and Mg-modified SAPO-34

synthesized by combination of two templates // J. Ind. Eng. Chem. 2011. V. 17. № 4. P. 755–761. https://doi. org/10.1016/j.jiec.2011.05.031

- Liu G., Tian P., Li J., Zhang D., Zhou F., Liu Z. Synthesis, characterization and catalytic properties of SAPO-34 synthesized using diethylamine as a template // Microporous and Mesoporous Mater. 2008. V. 111. № 1-3. P. 143-149. https://doi.org/10.1016/j. micromeso.2007.07.023
- 11. *Hajiashrafi T., Kharat A.N.* Study of preparation methods and their effect on the morphology and texture of SAPO-34 for the methanol to olefin reaction // React. Kinet. Mech. Catal. 2013. V. 108. № 2. P. 417–432. https://doi.org/10.1007/s11144-012-0520-7
- Emrani P., Fatemi Sh., Ashraf T.S. Effect of synthesis parameters on phase purity, crystallinity and particle size of SAPO-34 // Iran. J. Chem. Chem. Eng.. 2011. V. 30. № 4. P. 29–36.
- Tan J., Liu Z., Bao X., Liu X., Han X., He Ch., Zhai R. Crystallization and Si incorporation mechanisms of SAPO-34 // Microporous Mesoporous Mater. 2002. V. 53. № 1–3. P. 97–108. https://doi.org/10.1016/S1387-1811(02)00329-3
- Izadbakhsh A., Farhadi F., Khorasheh F., Sahebdelfar S., Asadi M., Feng Y.Z. Effect of SAPO-34's composition on its physico-chemical properties and deactivation in MTO process // Appl. Catal. A: Gen. 2009. V. 364. № 1–2. P. 48–56. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.05.022
- Shen W., Li X., Wei Y., Tian P., Deng F., Han X., Bao X. A study of the acidity of SAPO-34 by solid-state NMR spectroscopy // Microporous Mesoporous Mater. 2012. V. 158. P. 19–25. https://doi.org/10.1016/j. micromeso.2012.03.013
- 16. Wang J., Yu T., Wang X., Qi G., Xue J., Shen M., Li W. The influence of silicon on the catalytic properties of Cu/SAPO-34 for NO_x reduction by ammonia-SCR // Appl. Catal. B: Environmental. 2012. V. 127. P. 137–147. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.08.016
- Izadbakhsh A., Farhadi F., Khorasheh F., Sahebdelfar S., Asadi M., Yan Z.F. Key parameters in hydrothermal synthesis and characterization of low silicon content SAPO-34 molecular sieve // Microporous Mesoporous Mater. 2009. V. 126. № 1–2. P. 1–7. https://doi. org/10.1016/j.micromeso.2008.12.009
- Xu L., Du A., Wei Y., Wang Y., Yu Z., He Y., Zhang X., Liu Z. Synthesis of SAPO-34 with only Si(4Al) species: Effect of Si contents on Si incorporation mechanism and Si coordination environment of SAPO-34 // Microporous Mesoporous Mater. 2008. V. 115. № 3. P. 332–337. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.02.001
- 19. van Heyden H., Mintova S., Bein T. Nanosized SAPO-34 synthesized from colloidal solutions // Chem. Mater.

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

2008. V. 20. № 9. P. 2956–2963. https://doi.org/10.1021/ cm703541w

- Hirota Y., Murata K., Tanaka S., Nishiyama N., Egashira Y., Ueyama K. Dry gel conversion synthesis of SAPO-34 nanocrystals // Mater. Chem. Phys. 2010.
 V. 123. № 2-3. P. 507-509. https://doi.org/10.1016/j. matchemphys.2010.05.005
- Lin S., Li J., Sharma R.P., Yu J., Xu R. Fabrication of SAPO-34 crystals with different morphologies by microwave heating // Top. Catal. 2010. V. 53. № 19–20. P. 1304–1310. https://doi.org/10.1007/s11244-010-9588-3
- Popova M., Minchev Ch., Kanazirev V. Methanol conversion to light alkenes over SAPO-34 molecular sieves synthesized using various sources of silicon and aluminium // Appl. Catal. A: Gen. 1998. V. 169. № 2. P. 227-235. https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00003-9
- Lee Y.J., Baek S.C., Jun K.W. Methanol conversion on SAPO-34 catalysts prepared by mixed template method // Appl. Catal. A: Gen. 2007. V. 329. P. 130–136 https:// doi.org/10.1016/j.apcata.2007.06.034.
- Shirazi L., Gangji E., Taheri Z. The effect of H-SAPO-34 template type on conversion of methanol to light olefins // J. Petroleum Research. 2012. Vol. 21. № 68. P. 44–53. https://doi.org/10.22078/pr.2013.89
- Nishiyama N., Kawaguchi M., Hirota Y., Vu D.V., Egashira Y., Ueyama K. Size control of SAPO-34 crystals and their catalyst lifetime in the methanol-toolefin reaction // Appl. Catal. A: Gen. 2009. V. 362. № 1-2. P. 193-199. https://doi.org/10.1016/j. apcata.2009.04.044
- 26. Wang P., Lv A., Hu J., Xu J., Lu G. The synthesis of SAPO-34 with mixed template and its catalytic performance for methanol to olefins reaction // Microporous Mesoporous Mater. 2012. V. 152. P. 178– 184. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.11.037
- Hajfarajollah H., Askari S., Halladj R. Effects of micro and nano-sized SAPO-34 and SAPO-5 catalysts on the conversion of methanol to light olefins // React. Kinet. Mech. Catal. 2014. V. 111. P. 723–736. https://doi. org/10.1007/s11144-013-0650-6
- Alvaro-Munoz T., Marquez-Alvarez C., Sastre E. Aluminum chloride: A new aluminum source to prepare SAPO-34 catalysts with enhanced stability in the MTO process // Appl. Catal. A: Gen. 2014. V. 472. P. 72–79. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.12.016
- Dargahi M., Kazemian H., Soltanieh M., Rohani S., Hosseinpour M. Rapid high-temperature synthesis of SAPO-34 nanoparticles // Particuology. 2011. V. 9. № 5. P. 452-457. https://doi.org/10.1016/j. partic.2011.03.007
- 30. Lee K.Y., Chae H.-J., Jeong S.-Y., Seo G. Effect of crystallite size of SAPO-34 catalysts on their induction

period and deactivation in methanol-to-olefin reactions // Appl. Catal. A: Gen. 2009. V. 369. № 1–2. P. 60–66. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.08.033

- 31. Guangyu L., Peng T., Zhongmin L. Synthesis of SAPO-34 molecular sieves templated with diethylamine and their properties compared with other templates // Chinese J. Catalysis. 2012. V. 33. № 1. P. 74–182. https:// doi.org/10.1016/S1872-2067(10)60325-2
- Hang Y., Qu M., Ukkusuri S. Optimizing the design of a solar cooling system using central composite design techniques // Energy Buildings. 2011. V. 43. P. 988–994. https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2010.12.024
- Kianfar E. Nanozeolites: synthesized, properties, applications // J. SolGel Sci. Technol. 2019. V. 91. № 2. P. 415–429. https://doi.org/10.1007/s10971-019-05012-4
- 34. *Kianfar E*. Comparison and assessment of zeolite catalysts performance dimethyl ether and light olefins production through methanol: A review // Rev. Inorganic Chem. 2019. V. 39. № 3. P. 157–177. https://doi. org/10.1515/revic-2019-0001
- 35. *Kianfar E*. Ethylene to propylene over zeolite ZSM-5: Improved catalyst performance by treatment with CuO // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. № 7. P. 933–939. https://doi.org/10.1134/s1070427219070085
- Kianfar E. Ethylene to propylene conversion over Ni–W/ ZSM-5 catalyst synthesize // Russ. J. Appl. Chem. 2019.
 V. 92. № 8. P. 1094–1101. https://doi.org/10.1134/ s1070427219080068
- Kianfar E., Salimi M. A review on the production of light olefins from hydrocarbons cracking and methanol conversion: In: Advances in Chemistry Research, Vol. 59, Ed. by J. C. Taylor, Chapter 1. Nova Science Publishers, Inc., NY, USA, 2020.
- Liu H., Kianfar E. Investigation the synthesis of nano-SAPO-34 catalyst prepared by different templates for

MTO process // Catal. Lett. 2021. V. 151. 787–802. https://doi.org/10.1007/s10562-020-03333-6

- 39. Gao B., Yang M., Qiao Y., Li J., Xiang X., Wu P., Wei Y., Xu S., Tian P., Liu Z. A low-temperature approach to synthesize low-silica SAPO-34 nanocrystals and their application in the methanol-to-olefins (MTO) reaction // Catal. Sci. Technol. 2016. V. 6. P. 7569–7578. https:// doi.org/10.1039/C6CY01461E
- Chen G., Sun Q., Yu J. Nanoseed-assisted synthesis of nano-sized SAPO-34 zeolites using morpholine as the sole template with superior MTO performance // Chem. Commun. 2017. V. 53. P. 13328–13331. https://doi. org/10.1039/C7CC07508A
- 41. Sun C., Wang Y., Zhao A., Wang X., Wang C., Zhang X., Wang Z., Zhao J., Zhao T. Synthesis of nano-sized SAPO-34 with morpholine-treated micrometer-seeds and their catalytic performance in methanol-to-olefin reactions // Appl. Catal. A: Gen. 2020. V. 589. P. 117314. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117314
- 42. Eslami A.A., Haghighi M., Sadeghpour P. Short time microwave/seed-assisted synthesis and physicochemical characterization of nanostructured MnAPSO-34 catalyst used in methanol conversion to light olefins // Powder Technol. 2017. V. 310. P. 187–200. https://doi. org/10.1016/j.powtec.2017.01.017
- 43. Sun C., Wang Y., Chen H., Wang X., Wang C., Zhang X. Metal-free activation of persulfate by cubic mesoporous carbons for catalytic oxidation via radical and nonradical processes // Catal. Today. 2018. V. 307. P. 140–146. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.04.038
- Carolan D., Rocks C., Padmanaban D.B., Maguire P., Svrcek V., Mariotti D. Environmentally friendly nitrogendoped carbon quantum dots for next generation solar cells // Sustain. Energy Fuels. 2017. V. 1. P. 1611–1619. https:// doi.org/10.1039/C7SE00158D