

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА СВОЙСТВА ЦЕОЛИТА ТИПА ЦВМ В ПРЕВРАЩЕНИИ МЕТАНОЛА В ОЛЕФИНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

*Бабаева Т. А.*, Мамедов С. Э., Ахмедов Э. И.

Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан  
azeri09@mail.ru

Процессы получения олефинов из природного газа через метанол позволяют производить низшие олефины с выходами и ценами, соизмеримыми или превосходящими с достигаемыми, при пиролизе легких нефтяных фракций. Наиболее селективными в образовании олефинов,  $C_2-C_3$  из метанола оказались, цеолиты имеющие структуру эрионита, шабазита, оффретита и ZSM-5. Увеличение селективности по олефинам можно достичь также путем введения в состав цеолитов различных модификаторов.

Целью данной работы явилось изучение влияния природы редкоземельных элементов (La, Pr, Yb) на кислотные, текстурные и каталитические свойства цеолита типа ЦВМ в превращении метанола в олефины  $C_2-C_3$ .

Для приготовления катализаторов использовали высококремнеземный цеолит типа ЦВМ с мольным отношением  $SiO_2/Al_2O_3 = 33$ , (производство ЗАО «Нижегородские Сорбенты») который путем ионного обмена переводили в  $NH_4$ - форму. Н-форму цеолита получали термическим разложением  $NH_4$ -формы при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. Катализатор, состава 2,5 % РЗЭ-НЦВМ, получали пропиткой Н-форм цеолитов определенным количеством водного раствора нитратов лантана, иттербия и празеодиума при  $80\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 4 ч.

Исследование пористой структуры образцов проводили методом низкотемпературной адсорбции азота при 77 К на установке ASAP-2000 фирмы Micromeritics. Кислотные свойства модифицированных цеолитов изучали методом термодесорбции аммиака.

Опыты проводили на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора объемом  $4\text{ см}^3$  в реакторе идеального вытеснения при атмосферном давлении в интервале температур  $300-400\text{ }^\circ\text{C}$ , объемной скорости подачи сырья  $1-2\text{ ч}^{-1}$ .

Превращение метанола на Н-форме ЦВМ идет с недостаточно высокой активностью и низкой селективностью по олефинам  $C_2-C_3$ : в газообразных продуктах преобладают алканы. На НЦВМ при  $400\text{ }^\circ\text{C}$  содержание метана достигает 26,5 мас.%, а алканов  $C_2-C_5$  19,3 мас.%. Образование алкенов  $C_2-C_3$ , особенно этилена благоприятствуют низкие температуры. При температуре  $300\text{ }^\circ\text{C}$  содержание этилена и пропилена на НЦВМ составляют 16,4 и 18,5 мас.% соответственно.

В отличие от НЦВМ, в интервале температур  $300-350\text{ }^\circ\text{C}$  модифицированные катализаторы проявляют высокую селективность в образовании алкенов  $C_2-C_3$ . В присутствии модифицированных катализаторов содержание этилена и пропилена в газе составляет 21,2–29,8 и 25,8–31,8 мас.%. Наибольшую активность проявляет образец модифицированный лантаном. На этом образце при  $300\text{ }^\circ\text{C}$  выход этилена и пропилена составляют 29,8 и 26,4 мас.%. На модифицированных катализаторах наблюдается также снижение содержания метана в газе. Наибольшее снижение содержания метана в газе происходит в случае модифицирования цеолита лантаном. Например, при температуре  $400\text{ }^\circ\text{C}$  на образце 2,5 % LaНЦВМ содержание метана в газе составляет всего 2,9 мас.%. Таким образом, из приведенных данных видно, что наиболее высокой активностью по этилену и пропилену обладает цеолитный катализатор, модифицированный лантаном.