ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

БРОВКО РОМАН ВИКТОРОВИЧ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТРАНСФОРМАЦИИ СПИРТОВ В УГЛЕВОДОРОДЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ЦЕОЛИТА H-ZSM-5

Специальность 1.4.4 – Физическая химия

Д И С С Е Р Т А Ц И Я на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель – д.х.н., доц. Долуда В.Ю.

Тверь 2025

Оглавление

БЪ ЕДЕНИЕ	4
1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ	9
 1.1 Цеолиты и цеотипы используемые для трансформации спиртов в углеводороды 1.1.1 Влияния условий проведения процесса трансформации метанола 1.1.2 Модификация промышленных катализаторов 1.1.3 Механизм образования углеводородов при трансформации метанола 1.1.4 Дезактивация цеолитов при трансформации метанола 1.1.5 Технологическая реализация процесса трансформации метанола в углеводороды 	9 12 14 15 16
 1.2 Особенности трансформации спиртов 1.2.1 Кинетические особенности трансформации спиртов 	17
Заключение по литературному обзору	26
2 МЕТОДЫ, МЕТОДИКИ И МАТЕРИАЛЫ	28
2.1 Реактивы и материалы	28
2.2 Методика модификации цеолита H-ZSM-5 гидроксидом натрия	28
2.3 Определение удельной поверхности и пористости методом низкотемпературной адсорбцией азота	í 28
2.4 Методика температурно-программируемой десорбции аммиака для определения	я 20
числа и силы оренстедовских кислотных центров	
числа и силы оренстедовских кислотных центров	29
числа и силы оренстедовских кислотных центров 2.5 Определение отношения Si/Al 2.6 Методика проведения реакции трансформации спиртов	29 29 29
числа и силы оренстедовских кислотных центров 2.5 Определение отношения Si/Al 2.6 Методика проведения реакции трансформации спиртов 2.7 Методика хроматографического анализа	29 29 29 29 31
 числа и силы оренстедовских кислотных центров	29 29 29 31 31
 числа и силы оренстедовских кислотных центров	29 29 31 31 31 а и 32 а и 32
 числа и силы оренстедовских кислотных центров	29 29 31 31 32 а и 32 32
 числа и силы оренстедовских кислотных центров	29 29 31 31 32 а и 32 32 32
 числа и силы оренстедовских кислотных центров. 2.5 Определение отношения Si/Al. 2.6 Методика проведения реакции трансформации спиртов	29 29 31 31 31 32 а и 32 32 32 32
 числа и силы оренстедовских кислотных центров. 2.5 Определение отношения Si/Al. 2.6 Методика проведения реакции трансформации спиртов	29 29 31 31 31 32 32 32 33 34 39
 числа и силы оренстедовских кислотных центров	29 29 29 31 31 32 а и 32 32 32 32 33 34 34 39 41
 числа и силы оренстедовских кислотных центров. 2.5 Определение отношения Si/Al. 2.6 Методика проведения реакции трансформации спиртов	29 29 29 31 31 32 a и 32 a32

4.2 Определение термодинамических характеристик трансформации этанола в углеводороды	52
4.3 Определение термодинамических характеристик трансформации изопропанола углеводороды	в 57
4.4 Определение термодинамических характеристик трансформации бутанола в углеводороды	61
Выволы по разлелу	65
5 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖЛЕНИЕ	66
5.1 Физико-химические характеристики цеолита H-ZSM-5	66
5.2 Трансформация метанода в углеводороды на образцах H-ZSM-5	69
5.2.1 Влияние подачи метанола на выход углеводородов	72
5.2.2 Влияние инертного газа на процесс трансформации метанола	75
5.2.3 Влияние температуры на трансформацию метанола	77
5.3 Трансформация этанола в углеводороды на образцах H-ZSM-5	80
5.3.1 Влияние подачи этанола на выход углеводородов в процессе трансформации	И
этанола	83
5.3.2 Влияние инертного газа на процесс трансформации этанола 5.3.3 Влияние температуры на процесс трансформации этанола	80
5.4 Трансформация изопропанола в углеводороды на образцах H-ZSM-5	92
5.4.1 Влияние подачи изопропанола на выход углеводородов в процессе	
трансформации изопропанола	96
5.4.2 Влияние инертного газа на процесс трансформации изопропанола	99
5.4.3 Влияние температуры на процесс трансформации изопропанола	102
5.5 Трансформация бутанола в углеводороды на образцах H-ZSM-5	.105
5.5.1 Влияние подачи бутанола на выход углеводородов в процессе трансформац	ии
бутанола	.108
5.5.2 Влияние инертного газа на процесс трансформации буганола	.111
5.0 Блияние условии проведения процесса и структурных характеристик цеолита на	1 116
5.6.1 Влияние температуры на процесс трансформации спиртов в углеводороды.	
5.6.2 Влияние парциального давления спирта на процесс трансформации спиртов	в
углеводороды	.118
5.6.3 Влияние удельного расхода спирта на процесс трансформации спиртов в	110
углеводороды	.119
5.0.4 Блияние числа активных центров на процесс трансформации спиртов в углеволоролы	120
5.6.5 Влияние длины пор на процесс трансформации спиртов в углеводороды	122
ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ	125
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ	127
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	129
ПРИЛОЖЕНИЕ А	141
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	153

введение

Актуальность темы и степень ее разработанности. Растущее потребление ископаемых углеводородов, а также истощение традиционно используемых источников вышеуказанного сырья, в том числе нефти и газа, требует переосмысления как вопросов использования имеющихся ресурсов, так и разработку современных методов включения в технологические цепочки возобновляемых и нетрадиционных источников углеводородного сырья. Трансформация спиртов в углеводороды на поверхности цеолитов является одной из наиболее перспективных технологий получения предельных, непредельных и ароматических углеводородов, позволяющей использовать каменный угол, бурый уголь, сланцы, торф в качестве исходного сырья через стадии газификации и получения метанола. Также данный процесс позволяет непосредственно использовать возобновляемое сырье в том числе этиловый, изопропиловый, бутиловый и другие спирты, а также простые эфиры, альдегиды и кетоны в качестве исходных соединений для получения углеводородов. В настоящее время этот процесс получил широкое распространение на территории Китайской народной республики для получения этилена, пропилена, а также фракций более тяжелых углеводородов, используемых в основном химическом синтезе и производстве автомобильного топлива. Однако, несмотря на существенные успехи как в практическом применении данного процесса, так и в проводимых исследованиях, существует ряд нерешённых вопросов, связанных с увеличением выхода и селективности процесса по целевым продуктам, а также с увеличением активности применяемых в качестве катализаторов цеолитов. В связи с этим исследование термодинамических, молекулярнокинетических и адсорбционных особенностей этого процесса является актуальным как в теоретическом плане, так и для решения практических задач.

Цели и задачи исследования. Целью настоящей работы является исследование физико-химических характеристик каталитической трансформации различных спиртов с целью получения углеводородов на поверхности цеолита H-ZSM-5.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Определение функций стандартных энтальпий, энтропий, а также их температурных зависимостей для основных химических реакций, протекающих в ходе реакции трансформации метанола, этанола, изопропанола и бутанола в углеводороды.

 Расчет констант равновесия и их зависимостей от температуры для ключевых химических реакций, протекающих в ходе реакции конверсии метанола, этанола, изопропанола и бутанола в углеводороды. 3. Определение равновесного состава углеводородов в ходе реакции трансформации спиртов.

 Проведение вычислений вероятностей столкновения типа-"молекула-молекула", "молекула-стенка", "молекула-активный центр" для реагирующих соединений в канале цеолита H-ZSM-5.

5. Определение длины свободного пробега и эффективной длины пор реагирующих молекул в канале цеолита H-ZSM-5 необходимую для преимущественного накопления легких ароматических соединений.

6. Проведение щелочной модификации цеолита H-ZSM-5 с целью изменения структуры и распределения его пор. Проведение анализа изменения структуры и свойств поверхности используемых цеолитов методами низкотемпературной адсорбции азота, хемосорбции аммиака. Определение изменения соотношения Si/Al, а также числа бренстедовских активных кислотных центров, происходящее в процессе щелочной модификации цеолита H-ZSM-5.

7. Исследование влияния температуры, удельной скорости подачи реагентов, а также их парциального давления на процесс трансформации метанола, этанола, изопропанола и бутанола в углеводороды с использованием образцов цеолитов H-ZSM-5.

8. Определение влияния числа бренстедовских кислотных активных центров и эффективной длины микропор на процесс трансформации спиртов на поверхности пор цеолита H-ZSM-5.

Научная новизна. В результате проведенных исследований были получены новые данные о равновесном составе, образующихся в процессе трансформации метанола, этанола, изопропанола и бутанола углеводородов. Температурный диапазон 300 – 350 °C дает наибольшее количество соединений ароматического ряда, такие как: бензол, бутилбензол, пропилбензола, этилбензол, диэтилбензол, ксилолы, в связи с чем данный диапазон температур можно считать наиболее предпочтительным. Рассчитанные значения соотношения количества столкновений "молекула-молекула", "молекула – стенка", "молекула-активный центр" для спиртов демонстрируют значительное количество соударений молекул со стенками катализатора, происходящих при объёмных молекулярных плотностях заполнения поры менее 0.05. Повышение доли соударений молекул реагирующих веществ друг об друга происходит за счет роста объемной молекулярной плотности на 15% и выше. Наблюдаемый переход от соударений молекул со стенками катализатора к столкновениям молекул друг об друга происходит в пристеночном слое реагирующих веществ. Полученные значения эффективных длин поры показывают, что длины канала поры 30 - 80 нм хватит для образования ключевых продуктов реакции:

бензола, толуола, этилбензола, пропилбензола, бутилбензола, ксилола при коэффициенте объемного молекулярного заполнения каналов 5-10%. Были впервые получены данные о изменении длины пор цеолита H-ZSM-5 в процессе щелочной обработки гидроксидом натрия, что происходит совместно с образованием мезопор. Также получены новые данные о характере зависимости селективности реакции трансформации спиртов, скорости этой реакции от количества активных центров. Впервые показана взаимосвязь селективности процесса конвертации спиртов, её скорости и длины каналов цеолита H-ZSM-5.

Теоретическая и практическая значимость. Полученные в ходе проведения исследования результаты, включая термодинамический расчет равновесных концентраций образующихся углеводородов, расчеты эффективности столкновений "молекула-молекула", "молекула – стенка", "молекула-активный центр", а также полученные значения эффективных пробегов молекул и эффективных длин пор вносят вклад в теоретическое обоснование процессов трансформации спиртов на поверхности цеолита H-ZSM-5 с образованием углеводородов различного строения.

Полученные данные могут быть использованы в усовершенствовании технологий производства ароматической фракции углеводородов из спиртов, в том числе из изопропанола и бутанола, с возможностью регулирования селективности за счет изменения морфологии катализатора.

Методы и методология исследования. Исследование проводилось с применением современных методов физико-химического анализа, таких как низкотемпературная адсорбция азота и хемосорбция аммиака. Определение и анализ состава продуктов реакции исследовалось с использованием газохроматографических и масс-спектрометрических методов в соответствии с ГОСТ Р 52714-207. Активность образцов катализатора H-ZSM-5 для реакции конверсии спиртов проводилась на специально разработанной для данного процесса установке с возможностью изменять различные условия протекания реакции. Определение равновесных концентраций реагирующих веществ в ходе реакции конвертации спиртов с целью получения углеводородов осуществлялось методом Левенберга-Марквардта с использованием программного обеспечения MatLab и COMSOL.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Процесс трансформации спиртов в углеводороды на поверхности цеолита H-ZSM-5 протекает по следующим группам реакций: образование и рост углеводородной цепи олефинов; образование циклических углеводородов; реакции переноса водорода с образованием соответствующих ароматических соединений и предельных углеводородов; реакции получения замещенных бензолов, полиароматических соединений и углерода.

Максимальное количество фракции легких ароматических углеводородов при этом можно ожидать при температуре 300-350°С.

2. Рассчитанные значения соотношения количества столкновений "молекуламолекула", "молекула – стенка", "молекула-активный центр" для спиртов демонстрируют значительное количество соударений молекул со стенками катализатора, происходящих при объёмных молекулярных плотностях заполнения поры менее 0.05. Повышение доли соударений молекул реагирующих веществ друг об друга происходит за счет роста объемной молекулярной плотности на 15% и выше. Наблюдаемый переход от соударений молекул со стенками катализатора к столкновениям молекул друг об друга происходит в пристеночном слое реагирующих веществ. Полученные значения эффективных длин поры показывают, что длины канала поры 30 - 80 нм хватит для образования ключевых продуктов реакции: бензола, толуола, этилбензола, пропилбензола, бутилбензола, ксилола при коэффициенте объемного молекулярного заполнения каналов 5-10%.

3. Щелочная обработка цеолита ZSM-5 способствует увеличению площади поверхности мезопор, снижению площади поверхности микропор, уменьшению соотношения Si/Al и уменьшению количества бренстедовских центров при сохранении соотношения количеств слабых и сильных бренстедовских центров. Это свидетельствует о частичной деструкции микропор с уменьшением их количества и длины, что сопровождается образованием дополнительного количества мезопор.

4. Полученные кинетические зависимости указывают на увеличение скорости трансформации спиртов в углеводороды в ряду метанол, этанол, изопропанол, бутанол. Увеличение температуры с 250 до 400[°]C способствует увеличению скорости трансформации соответствующих спиртов в углеводороды, с достижением максимальной селективности процесса 20-38% по легким ароматическим углеводородам в области 380-400°С. Увеличение парциального давления исходных спиртов также способствует увеличению их скорости конверсии до 0,0045 моль(спирта)/(моль(а.ц.) ч), однако при этом снижается селективность по фракции легких ароматических углеводородов с 40-48% до 20-25%. Увеличение удельного расхода позволяет достичь максимальной скорость трансформации спиртов 0.0025-0.0035 моль(спирта)/(моль(а.ц.)*ч), а максимальная селективность по фракции легких ароматических углеводородов до 52% достигается при удельной скорости подачи спиртов 0.003 моль(спирта)/(моль(а.ц.)*ч). Максимальная скорость трансформации спиртов с получением углеводородов и селективность процесса по легким ароматическим углеводородам достигается при количестве активных бренстедовских кислотных центров в области 1 - 1.1 моль(а.ц.)/кг (H-ZSM-5) и длине каналов микропор в диапазоне 50 - 100 нм.

Достоверность и обоснованность результатов. Достоверность полученных обеспечивалась использованием поверенного лабораторного результатов И технологического оборудования установленными погрешностей с значениями определения, многократным повторным проведением экспериментов и использованием основных положений теории планирования экспериментов. Для обоснования полученных положения термодинамики химических результатов использовались процессов, молекулярно-кинетической теории, теории адсорбции инертных и реакционных газов.

Личный вклад автора Автор диссертационного исследования принимал участие в формулировке цели и задач, выполнении экспериментов, обработке, теоретическом и практическом анализе полученных данных, рассмотрении и обсуждении полученных результатов, подготовке публикаций. Также автор исследования непосредственно представлял полученные результаты на российских и международных конференциях.

Апробация работы.

Результаты исследования докладывались на следующих конференциях: XII International Conference on Chemistry for Young Scientists, (Mendeleev 2021, Saint Petersburg), International Conference on Mathematical Models and Computational Techniques in Science and Engineering, (Great Britain, London, 2019), XXI Международная научно-технической конференции «Современные технологии в машиностроении.», Пенза 2017.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-38-90050), Совета по грантам Президента Российской Федерации (договор № МД-903.2021.4).

Публикации. По теме диссертационного исследования с участием автора диссертации опубликовано 16 печатных работ, в том числе 9 работ в изданиях, входящих в список ВАК и приравненных к ним, 3 тезисов доклада и 4 работы в прочих изданиях.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка использованных источников. Объем диссертации составляет 161 страниц, диссертация содержит 93 рисунка и 30 таблиц, список литературных источников содержит 150 наименований.

1.1 Цеолиты и цеотипы используемые для трансформации спиртов в углеводороды

[В7] Усовершенствование существующих методов синтеза цеолитов и цеотипов является трендом последних лет развития катализа алюмосиликатами, в том числе в каталитической трансформации метанола в углеводороды, включая олефины. При этом одним из основных направлений развития в этой области является синтез однородных нано и микроразмерных цеолитов [1]. Уменьшение размеров кристаллов цеолитов и цеотипов способствует уменьшению диффузионных торможений и как следствие способствует увеличению селективности процесса по этилену [1, 2]. В работе [1] приведен синтез монодисперсных наночастиц цеотипа SAPO-34 с использованием морфолина для регулирования размеров частиц, при этом были получены монодисперсные микрочастицы кубической формы с размером 4 μ м. Кроме того, добавление морфолина в качестве модификатора способствовало уменьшению количества сильных кислотных центров, ответственных за образование ароматических и полиароматических соединений. Селективность каталитической трансформации метанола в этилен и пропилен при этом увеличилась с 40% до 45% и с 37% до 45% соответственно (t=425°C, WHSV=2ч⁻¹), также, необходимо отметить снижение скорости дезактивации цеолита более чем в два раза.

Наноструктурированный цеолит H-ZSM-5 [2] с размерами отдельных кристаллов 50 -100 нм показали более высокую селективность по отношению к легким олефинам C2 ~ C4. Наивысшая селективность в 82.7% по легким C2-C4 олефинам была получена в результате существенно лучших диффузионных характеристик нанокристаллов цеолита, по сравнению с макрокристаллическим образцами (t=490°C, WHSV=1ч⁻¹)).

Еще одним направлением, постоянно привлекающим внимание исследователей, является развитей безтемплатных методов синтеза цеолитов, в том числе для использования в процессе каталитической трансформации метанола в олефины [3]. В статье [3] приводится исследование безтемплатного синтеза шабазита (Таблица 1, приложение А), приводится влияние времени кристаллизации и старения на степень кристаллизации шабазита. Показано что 120 часов кристаллизации достаточно для образования шабазита, при этом объем образующихся микропор составляет 0.19 см³/г, а объем образующихся мезопор составляет 0.02 см³/г. Синтезированный шабазит показал высокую селективность по этилену, которая достигла 60%, селективность процесса по пропилену при этом составляла 20%.

Продолжается развитие методов синтеза цеолитов и цеотипов различной структуры с целью направленного получения преимущественно отдельных компонентов олефинов –

этилена или пропилена (Таблица 1, приложение А). Одним из возможных способов увеличения селективности по легким олефинам является введение гетероатомов с целью модификации кислотных свойств цеолитов. Так в статье [4] приведен синтез борсодержащего нано кристаллического цеолита (Таблица 1, приложение A) с использованием 6-димаиногексана (6ДГ) и цитилтриетилбромида аммония (ЦТМАВг) в качестве структурообразующих агентов и борной кислоты в качестве источника бора. Синтезированный образец мезопористого цеолита H-ZSM-5 характеризовался наличием 0.092 см³/г микропор и 0.081 см³/г мезопор, соотношение Si/B=102 при этом селективность процесса по пропилену достигла 42%.

Синтез галлийсодержащего цеолита H-ZSM-5 и его исследование в процессе каталитической трансформации метанола с получением олефинов приведен в работах [5, 6], наиболее активный образец (Таблица 1, приложение А) характеризовался небольшим объемом микропор 0.06 см³/г, при этом объем мезопор был в два раза больше и составил 0.13 см³/г. Достигнутая максимальная селективность по этилену составляла 23%, в то время как по пропилену - 27%. Увеличение селективности галлий модифицированного цеолита по этилену и пропилену по сравнению с цеолитом H-ZSM-5, может объясняться модифицирующим действием галлия и уменьшением общей кислотности активных центров.

Синтез Ga-содержащего образца цеолита со структурой типа-CON с использованием N,N,N-триметил-(-)-цис-гидроксидамертаниламмония в качестве структурообразующего агента приведен в статье [7]. Наиболее активный образец [Ga,Al,B]-CON(250) (Таблица 1, приложение A) характеризовался наличием 0.235см³/г микропор, количество доступных кислотных центров было максимальным, по сравнению с другими образцами и составляло 0.067 ммоль/г. Достигнутая селективность по пропилену составила 52%, в то время как селективность процесса по этилену составила только 5%, при массовой скорости подачи метанола 0.2 ч⁻¹.

Введение цинка в состав цеотипа SAPO-34 [8] способствует существенному увеличению селективности процесса по этилену с 35-40% до 50-53%, однако параллельно наблюдается увеличение скорости дезактивации цеолита. Предполагается, что частицы Zn находятся в устье пор цеолита SAPO-34 и на внешней поверхность цеолита. В связи с чем увеличение выхода этилена происходит в результате вторичных реакций, происходящих на поверхности цинка.

Синтез и исследование каталитических свойств фосфоросодержащего шабазита представлен в статье [9], в качестве сруктурообразующего агента использовался триметиладамантилгидрохлорид аммония, а тетраэтилгидроксид фосфония использовался

в качестве источника фосфора (Таблица 1, приложение А). Наибольшая селективность по этилену 24% была достигнута для образца P-CHA(0.44), при этом объём микропор у этого образца составил 0.28 см³/г, а соотношение Si/P= 0.44.

Развитие методов интенсификации процессов кристаллизации цеолитов является важной научно-технической задачей, обеспечивающей снижение себестоимости цеолитов. Одним из возможных путей уменьшения времени кристаллизации является использование ультразвуковой обработки реакционного раствора, с целью увеличения числа центров кристаллизации и скорости роста кристаллов цеолита [10]. Синтез цеотипа SAPO-34 [10] под воздействием ультразвука во время кристаллизации позволил увеличить объем микропор цеотипа с 0.12 до 0.17 см³/г, а также снизить время кристаллизации до 5 часов, селективность процесса по этилену составили 36% (t=450°C, WHSV=4.5ч⁻¹).

Исследование и синтез цеолитов содержащих наночастицы металлов вызывает постоянный интерес, что обусловлено возможностью регулирования кислотно-основных свойств цеолитов и введением дополнительных реакций в цепочку химических превращений [11]. Так в работе [11] показана возможность селективного получения пропилена за счет внедрения в кристаллическую решетку цеолита H-ZSM-5 олова, при этом в качестве структурообразующего агента использовался тетрапропилгидроксид аммония, селективность по пропилену при этом составила 36%, а селективность по этилену была снижена до 2.3%. Увеличение селективности по пропилену было объяснено уменьшением кислотности активных центров, в результате чего происходило снижение накопление тяжелых углеводородов, и соответственно увеличение содержания пропилена. Увеличение содержания этилена в реакционной среде является сложной задачей, связанной как с обеспечением достаточно высокой активности, так и с необходимостью быстрого отведения образовавшегося этилена, с целью недопущения дальнейшего удлинения углеродной цепи. При этом введение в состав катализатора переходных металлов может способствовать увеличению выхода этилена. В работе [12] приведен синтеза цеотипа SAPO-34 модифицированного серебром (Таблица 1, приложение А), при этом включение серебра привело к увеличению общей кислотности образца с 1.8 ммоль/г до 2.2 ммоль/г, что было связано авторами с увеличением селективности по этилену с 40% до 50%.

Разработка методов синтеза цеолитов и цеотипов, позволяющих варьировать количество и силу кислотных центров, представляет значительный интерес в связи с возможностью регулирования активности и стабильности. В работе [13] проведена разработка методов синтеза цеолитов типа SAPO-34 с низким содержанием кремния (Таблица 1), методом перекристаллизации и исходного цеолита SAPO-34. При этом Si исходной матрицы цеолитов переходит в раствор, с последующим вторичным ростом, при

этом отношение Si/Al уменьшается с 0.7 до 0.28. В процессе вторичной кристаллизации происходит частичная миграция фосфора и алюминия, что способствует уменьшению кислотности с 0.3 моль/г до 0.2 моль/г. Вышеуказанные структурные изменения отмечаются авторами [13] в качестве причины увеличения селективности синтезированных образцов по этилену с 27-30% до 35-37%.

1.1.1 Влияния условий проведения процесса трансформации метанола

[В7] Парциальное давление метанола и его удельная массовая скорость оказывают существенное влияние на селективность процесса трансформации метанола в углеводороды [14, 15]. На примере цеолитов и цеотипов SAPO-34 [14], SSZ-13 [15], SSZ-39 [14], обладающих практически одинаковым объёмом микропор 0.27 - 0.28 см³/г, общее количество кислотных центров которых составляло 0.55, 0.92, 0.83 ммоль/г соответственно, показано положительное влияние уменьшения парциального давления метанола на увеличение селективности процесса по этилену, массовая скорость подачи метанола на увеличение парциального давления метанола с 30 кПа до 1 - 2 кПа способствовало увеличению селективности по этилену с 20 - 25% до 30 - 35%, при этом селективность по пропилену уменьшалась с 40 - 42% до 30 - 35%. Влияние температуры также широко исследовалось для традиционных цеолитов [16] и цеотипов, при этом увеличение температуры в диапазоне 400 - 480 °С приводит к увеличению селективности процесса по этилену, что может быть объяснено существенным вкладом реакций деструкции замещенных ароматических соединений.

1.1.2 Модификация промышленных катализаторов

[В7] Паровая модификация цеолитов является широко известным и хорошо зарекомендовавшим себя методом позволяющим уменьшать как число кислотных центров, так и увеличивать площадь поверхности мезопор, в результате частичного гидролиза поверхности цеолитов. Однако, этот метод модификации все еще остается в фокусе исследователей. В работе [17] приведено исследование вопросов паровой модификации цеотипа SAPO-34, показана возможность управляемого уменьшения числа активных центров при варьировании времени обработки паром. При этом тестирование модифицированных цеотипов SAPO-34 показало уменьшение активности

пропорционально времени обработки паром, при этом соотношение этилена к пропилену оставалось равным 1:1.

Модификация промышленных образцов цеолитов с целью повышения выхода этилена и пропилена различными металлами и неметаллами остается актуальной. В работе [18] проведена модификация промышленного образца цеолита H-ZSM-5 (Zeolist international, Si/Al=40) цинком и фосфором методом пропитки раствором хлорида цинка или фосфорной кислотой. Синтезированные образцы содержали 2.2 мас.% цинка и 0.92 мас. % фосфора. При этом тестирование модифицированных промышленных образцов в реакции каталитической трансформации метанола в углеводороды не выявило существенных изменений в селективностях процесса по этилену и пропиленеу, которые составили 15% и 18% соответственно. При этом скорость дезактивации цинк модифицированного цеолита ZSM-5 уменьшилась на 10-15% по сравнению с исходным образцом, быть обусловлено снижением образования что может скорости полиароматических соединений в связи с модификацией кислотных центров.

Модификация коммерческого цеолита H-ZSM-5 (Tosoh Co., Япония, Si/Al=21.5) при помощи последовательной обработки гидроксидом натрия и фосфорной кислотой представлена в работе [19]. Обработка гидроксидом натрия способствовала формированию мезопор, улучшая транспорт реагентов и продуктов реакции, а обработка фосфорной кислотой способствовала некоторому уменьшению кислотности активных центров, в результате чего выросла селективность процесса по пропилену на 10-15% (450°C, WHSV=3ч⁻¹). Кроме того, дезактивация катализатора не наблюдалась в течение 27 часов, в то время как для исходного цеолита полная потеря активности наблюдалась на 19 часе работы.

Создание слоя силиката-1 на поверхности коммерчески доступного образца цеолита H-ZSM-5 (CBV3024, Si/Al = 15, Zeolist international) приведено в работе [20], для чего на образце цеолита проводили вторичный рост кристаллов силиката-1. В результате были получены структуры типа ядро оболочка с цеолитом H-ZSM-5 внутри оболочки силиката-1 толщиной 9,4 \pm 1,1 нм. Из-за слабых кислотных свойств оболочки силикалита-1 происходит общее снижение кислотности композита, что приводит к подавлению реакции переноса водорода и как следствие к увеличению селективности процесса по олефинам, которая достигает значений 90% по пропилену.

1.1.3 Механизм образования углеводородов при трансформации метанола

[В7] Продолжается всестороннее изучение и широкое обсуждение вопросов образования первой С-С связи в процессе трансформации метанола в олефины [21]. На примере цеотипа H-SAPO-34 показан путь первичного образования молекулы кетена [21], методом вычисления в соответствии с теорией функциональных электронных плотностей. Определенные значения свободной энергии для этапа образования поверхностных метокси-групп и их последующее взаимодействие с моноксидом углерода, образование которого, также возможно in situ при взаимодействии метанола с кислотными центрами.

В работе [22] проведено исследование реакционных превращений возникающих в процессе каталитической трансформации метанола в олефины, включая цикл образования ароматических соединений, алкеновый цикл и цикл превращения ароматических соединений, а также исследование диффузионных особенностей исходного сырья, олефинов и ароматических продуктов на различных кислотных центрах в прямом канале, синусоидальном канале и в местах пересечения каналов. Проведенное исследование основывалось на расчетах теории функционала плотности и молекулярно-динамическом показали, моделировании. Результаты что процесс ароматизации протекает преимущественно на кислотных центрах пересечения каналов, где энергетический барьер значительно ниже, чем у кислотных центров, находящихся в прямых или синусоидальных каналах. Образование полиметилбензолов подавлено в синусоидальных и прямых каналах, тогда как образование олефинов может происходить как в каналах, так и в местах пересечения каналов с равными вероятностями. Следовательно, каталитические характеристики цеолита H-ZSM-5 в реакции трансформации метанола в углеводороды, включая олефины можно регулировать посредством целенаправленного изменения распределения кислотных центров, что, однако, является крайне сложной практической задачей.

Вопросы образования пропилена и этилена в результате протекания вторичных реакций деалкилирования ароматических углеводородов рассмотрены в работе [23] с использованием цеотипа SAPO-34 и метанола помеченного ¹³С радиоактивной меткой. Установлено преимущественное образование этилена и пропилена в результате деалкилирования полиметилбензолов. При этом, этилен преимущественно образуется в результате деалкилирования тетраметилбензола, в то время как пропилен образуется в результате деалкилирования три-, пента- и гексаметилбензолов.

Теоретические вопросы влияния допирования цеотипа SAPO-34 и цеолита H-ZSM-5 цирконием рассмотрены в работе [24]. Результаты выполненных вычислений методом теории функциональных плотностей показали, что легирование циркония в SAPO-34 приводит к образованию дополнительной поверхности пор, тогда как легирование циркония в H-ZSM-5 мало влияет на объем пор. Общая кислотность при этом снижается в обоих случаях. При этом легирование Zr H-SAPO-34 привело к усилению активности, тогда как добавление Zr к ZSM-5 не оказало никакого влияния на активность. Значительное повышение селективности по этилену в обоих случаях можно объяснить уменьшением сильных кислотных центров H-ZrAPO-34 и H-ZrZSM-5.

Теоретические и практические аспекты влияния объемной плотности распределения кислотных центров для цеотипа SAPO-34 на селективность процесса по углеводородам приведены в работе [25]. Показано отсутствие существенного влияния объемной плотности распределения кислотных центров на селективность процесса по олефинам. Отмечено, что реакции дегидроциклизации подвержены более сильным диффузионные ограничениям, чем реакции метилирования олефинов, деалкилирования ароматических углеводородов и гидрирования с переносом водорода.

1.1.4 Дезактивация цеолитов при трансформации метанола

[В7] Дезактивация цеолитов и цеотипов является востребованной задачей современного катализа, в связи с чем, количество работ посвященных дезактивации катализаторов в процессе трансформации метанола в олефины остается постоянно высоким [26-28]. Так вопросы механизма дезактивации цеотипа H-SAPO-34 рассмотрены в работе [27]. Показано, что дезактивация цеолита тесно связана с количеством, размером и местоположением углеродного остатка, образующегося в порах и клетках цеотипа. Неоднородное пространственное распределение углеродного остатка, в особенности преимущественное образование углеродного остатка в местах пересечения пор приводит к существенному уменьшению доступных кислотных центров и, как следствие, к дезактивации катализатора при наличие активных центров, свободных от углеродного остатка. Показано увеличение кажущейся энергии активации коэффициента диффузии с 6 до 8 кДж/моль для этилена при увеличении количества углеродного остатка с 0 мас. % до 9 мас.%.

Математическое моделирование диффузионных процессов происходящих в цеотипе SAPO-34 до и после дезактивации приведено в работе [28]. Показано двукратное увеличение энергии активации диффузионных процессов для этилена, пропилена, изо-

бутена и транс-2-бутена в случае наличия углеродного остатка в порах цеотипа. Изменение селективности по олефинам в процессе дезактивации SAPO-34 можно отнести к эффекту изменения массопереноса через окна пор цеотипа. Также дезактивация цеотипа SAPO-34 коррелирует с адсорбцией углеродистых частиц в порах цеолита, а не с динамической концентрацией свободных метоксильных групп, которые в основном влияют на селективность образования олефинов.

В работе [26] рассмотрены вопросы использования предварительной дезактивации цеотипа SAPO-34 бутеном-1 с целью равномерного формирования отложений углерода по всей поверхности катализатора, что положительно сказалось как на возможности долгосрочного использования катализатора, так и на селективности процесса по отношению к образованию этилена, которая возросла с 40 до 50% за счет уменьшения селективности процесса к углеводородам с числом углеродных атомов более пяти. Однако, необходимо отметить, что не модифицированный образец катализатора, также показал селективность в 50 % на заключительном этапе функционирования. Подобный подход регулирования активности и селективности каталитических систем, на практике, может быть реализован только при условии использования лифтреактора с псевдоожиженным слоем и регенератором катализатора. В то время как для реакторов с закрепленным слоем всегда будет наблюдаться переменный состав углеводородов в связи с постепенной дезактивацией слоя катализатора.

1.1.5 Технологическая реализация процесса трансформации метанола в углеводороды

[В7] С начала 2000-х годов институт химической физики г. Далянь совместно с китайской нефтяной и химической корпорацией вели проработку технологической возможности промышленного внедрения процессов трансформации метанола в олефины и в 2006 году запустили первую полупромышленную установку мощностью 16 тыс. тон перерабатываемого метанола в год. После успешного завершения промышленных испытаний Шенхуа групп (Китай) лицензировала и построила первый завод по производству полиэтилена и полипропилена мощностью 0.6 млн. т/год через стадии газификации угля, синтеза метанола, получения этилена и пропилена. 2019 год ознаменовался существенным прогрессом в промышленном внедрении технологии каталитической трансформации метанола в олефины [29]. В Китайской Народной Республике было лицензировано строительство 26 производственных площадок [29] производительностью 14 млн. тон/год по этилену и пропилену [29], и введено в строй 14 предприятий общей мощностью 7.67 млн. тон/год по этилену и пропилену. Единичная

мощность действующих установок составляет 0.6 и 0.33 тыс. тон/год по этилену и пропилену. Созданные производства включают полный цикл переработки угля, состоящий из установок газификации с получением синтез-газа, получения метанола, синтеза этилена и пропилена и их очистки, получения полиэтилена и полипропилена. При этом общая производительность установок составила более 21 млн.т/год по этилену и пропилену [А2]. трансформации В Реактор метанола олефины выполнен с использованием псевдоожиженного слоя, время контакта катализатора составляет 2-3 с, а время нахождения катализатора в реакторе составляет не более 60 минут. Соотношение высоты к диаметру зоны псевдоожиженного слоя составляет 0.3, диаметр 11 м, высота псевдожиженной зоны составляет порядка 3-3.5 м.

1.2 Особенности трансформации спиртов

Реакции получения углеводородов с использованием цеолитных катализаторов зависят не только от структуры цеолита и свойств кислотности, но и от условий реакции, таких как температура, объемная скорость и т.д. [41,42,43,44]. Согласно Чжану и др. [45], повышение температуры реакции до >300 °С привело к 100% конверсии этанола. Когда реакцию проводили при 250 °C и 1 ч 1, конверсия этанола составляла 92,4%, и увеличивалась до 100% при температурах выше 300 °C. При 250 °C выход углеводородов составлял 23,7%, и увеличился до 57,6%, при повышении температуры до 400 °C. Дальнейшее увеличение температуры до 550 и 600°С привело к снижению выхода до 32,5 и 30,1% соответственно, из чего следует, что наиболее подходящей температурой для реакции конвертации этанола в углеводороды - 400 °C. С увеличением температуры коксование наблюдается значительное катализатора с последующим сдвигом селективности в сторону образования газообразных углеводородов (>47%).

Рамасами и Ван [46] исследовали температуры реакции в диапазон 300-400 °C, 5 ч и 4,7 ч 1 для реакции этанола с гидрокарбоном с катализатором H-ZSM-5 (Si/Al = 15). Конверсия этанола была практически полной во всем диапазоне температур, но выходы жидких углеводородов и состав отдельных углеводородных фракций варьировались. Выход увеличился с 60% до 65% при повышении температуры с 300°C до 320°C. Дальнейшее повышение температуры до 400°C привело к уменьшению выхода жидких углеводородов до 45%. Рассчитанные данные выходов включают жидкие олефины, парафины, а также высшие ароматические соединения, выход которых изменялся в зависимости от температуры проведения каталитического процесса. При температуре 300 °C образуются жидкие олефины с выходом 3%, при этом выход парафинов выше на 10% по

сравнению с максимальным выходом в 5%, полученным при более высоких температурах. Выход ароматических соединений находится в диапазоне 43 - 45%. Следовательно, при температурах 300-400°C каталитическую активность можно считать благоприятной для катализирования таких реакций, как олигомеризация, крекинг и дегидроциклизация, ответственных за образование ароматических соединений [47,48]. Ниже этих температур активность будет смещена в сторону образования этилена и/или диэтилового эфира в качестве промежуточного продукта реакции.

Влияние температуры изучено в работах Ву и др. [49], которые использовали модифицированный TiO₂ цеолит для конверсии этанола в диапазоне температур 210-420°C и объемной скорости 1,8 ч⁻¹. При самой низкой температуре 210 °C конверсия этанола составляла всего 10%, но при 420 °C она увеличивалась до 40%. Аналогичная тенденция наблюдалась и в отношении селективности по этилену. При 210 °C селективность составляла 12%, но увеличивалась до 100% при достижении максимальной температуры. При исследовании термопрограммируемой десорбции пиридина были обнаружены в основном умеренно кислые участки. Ранее сообщалось, что эти участки очень чувствительны к дегидратации этанола до этилена, но плохо катализируют превращение этилена в высшие углеводороды [50,51]. Для изменения селективности в отношении этих углеводородов требуется сочетание как высокой температуры реакции, так и высокой кислотности. Это наблюдение может быть подтверждено выводами Ві и сотрудников [52], которые использовали нанокристаллический катализатор H-ZSM-5 (размеры в диапазоне 50-100 нм) для превращения этанола при 240 °С и 1 атм. Цеолит с соотношением Si/Al=26 состоял в основном из сильных кислотных центров с концентрацией 0,8 ммоль/г по сравнению с 0,1 ммоль/г умеренных кислотных центров. Как конверсия этанола, так и селективность по этилену достигали почти 100%, при этом углеводородов с числом углеродных атомов более трех обнаружено не было. Следовательно, используемая низкая температура не подходила для катализации их образования, даже несмотря на наличие сильных кислотных центров.

Чжан и др. [53] изучали влияние объемной скорости подачи этанола на активность катализатора с 5 мас.% - Сu, и 3 мас.% - Р нанесенных на цеолит H-ZSM-5 при 400°C. Когда объемная скорость составляла $0,5 \, \text{ч}^{-1}$, конверсия этанола составляла 100% и оставалась стабильной при 1,0 ч⁻¹. Однако дальнейшее увеличение объемной скорости до 2,0 и 3,0 ч⁻¹ снизило конверсию до 90,4 и 83,6% соответственно. Аналогичная тенденция наблюдалась и в отношении выхода ароматических соединений. При 1,0 ч⁻¹ выход составил 57,6%, но снизился до 49,1 и 43,0%, когда объемная скорость была увеличена до 2,0 ч⁻¹ и 3,0 ч⁻¹ соответственно. Рамасами и Ван [54] использовали более высокие скорости в диапазоне

4,7–11,8 ч⁻¹ для реакции при температуре 360°С с использованием катализатора H-ZSM-5. Выход жидких углеводородов, включая и парафины, снизился с 58% при объемной скорости 4,7 ч⁻¹ до 38%, когда значение скорости достигло 11,8 ч⁻¹ в течение первых 2 ч реакции. Наихудший выход менее 4%, наблюдался при этой объемной скорости за все периоды реакции в течении 4 ч. Однако более низкие объемные скорости приводили к стабильной активности в течение исследуемого 8-часового периода. При высоких объемных скоростях наблюдалось снижение скоростей реакций ароматизации, крекинга, изомеризации и и увеличение скорости образования этилена, выход ароматических соединений снизился с 38% при 4,7 ч⁻¹ до 29% при 7,9 ч⁻¹. [55]

Агуайо и его коллеги [56] исследовали влияние изменения времени контакта на активность трансформации этанола на цеолитном катализаторе H-ZSM-5 при 450 °C. Селективность углеводородов C_{5+} (включая ароматические соединения) увеличилась с 2 до 20%, тогда как доля парафинов увеличилась только с 1 до 10%. Выход жидких олефинов (т.е. С₄₊) также увеличился с 6 до 30% [57]. Исследования, проведенные при 0,827 катализатора/этанол, показали, что производство всех углеводородов снижается через 40 ч, в то время как образование этилена увеличивается, достигая 80% через 50 ч. Увеличение времени реакции способствует ускорению дезактивации катализатора путем коксования, тем самым подавляя любые реакции после дегидратации, такие как олигомеризация, крекинг, ароматизация и т.д. [58,59]. Агуайо и его коллеги [60] провели исследование с 30 мас.% модифицированного бентонитом катализатора H-ZSM-5 при 450 °C, времени контакта 0,387 ч и соотношении этанола к воде равным 1. Селективность по этилену увеличилась с 10% в течение первого 1 ч и более чем до 90% через 20 ч. И наоборот, селективность олефинов С₃-С₄, парафинов С₄ и С₅-С₁₀ углеводороды со временем уменьшались. Для олефинов С₃–С₄, а максимальная селективность в 30% была достигнута через 3 ч, но снизилась до 2% через 20 ч, тогда как селективность парафинов С4 снизилась с 40% до 2% за аналогичный период. Селективность углеводородов C₅-C₁₀ продемонстрировала существенное уменьшение с 30% до 2% в течение 7 часов. Образование этилена требует наличия сильных кислотных центров, которые со временем дезактивируются при коксовании катализатора [61]. Однако недеактивированные участки слабой или средней кислоты могут в достаточной степени дегидратировать этанол в этилен в этих условиях [61].

В таблице 2 представлены результаты исследования влияния изменения условий реакции на активность катализатора H-ZSM-5 при переработке этанола в углеводороды. Инаба и др. [62] обнаружили, что, снижая скорость реакции с 0,16 до 0,08 ч⁻¹ при 400°С, можно увеличить конверсию этанола на 92,4 – 97,4%, влияя на селективность по

отношению к углеводородам бензинового ряда. Начальная селективность составляла 53% с увеличением до 74% в процессе реакции. Сеченья и др. [63] наблюдали аналогичную тенденцию при 600°C и 1 атм при снижении скорости реакции. Уменьшение расхода от 16 до 10 мл/(г*ч) происходит увеличение конверсии этанола с 10 до 45%, а селективность углеводородов C₅₊ повышается с 40 до 69%. В исследованиях [62,63] обнаружили, что дальнейшее превращение олефинов C₂–C₄ олигомеризацией, переносом водорода, крекингом и ароматизацией в парафины C₅₊ проиходит в следствии снижения пространственной скорости или скорости потока и повышения активности катализатора (таблица 2). Чоудхари и Сансаре [64] изучили влияние изменения температуры реакции от 400 до 500°C и обнаружили, что селективность по C₅₊ углеводородам увеличивается с повышением температуры. Это так же подтверждают авторы работ [65-66], которые получили 30 и 35% селективность по углеводородам C₅₊ при 375 и 425 °C, соответственно, с селективностью меньше 3% при 275 °C.

Таблица 2 – Влияние изменения переменных реакции на активность катализатора H-ZSM-5

Образец	Синтез	Si/Me	t, ⁰C	WHSV,	S _{эт} ,	Sпроп,	Ссылка
				ч ⁻¹	%	%	
[Al]-[B]-	Na ₂ O=0.01,	Si/Al=72,	450	5.5	10	42	[4]
ZSM-5	Al ₂ O ₃ =0.005,	Si/B=102					
	H ₃ BO ₃ =0.01,						
	SiO ₂ =1,						
	6ДГ=0.14,						
	ЦТМАBr=0.1						
Sn-ZSM-5	SnO ₂ =0.01,	Si/Al=91,	450	5	2.3	36	[11]
	Al ₂ O ₃ =0.003,	Si/Sn=117					
	SiO ₂ =1,						
	ТПГА=0.25,						
Ga-ZSM-5	Na ₂ O=1250,	Si/Al=156,	320	10	23	27	[5, 6]
	Ga ₂ O ₃ =100,	Si/Ga=28					
	Al ₂ O ₃ =100,						
	SiO ₂ =6,						
	ТПГА=650,						

Продолжение таблицы 2

Образец	Синтез	Si/Me	t, ℃	WHSV,	S _{эт} ,	Sпроп,	Ссылка
				ч ⁻¹	%	%	
[Ga,Al,B]-	H ₃ BO ₄ =0.1,	Si/Al=402,	500	0.2	5	52	[7]
CON(250)	Ga(NO ₃) ₃ =0.004,	Si/Ga=0.62					
	Al ₂ O ₃ =0.0015,	Si/B=21					
	SiO ₂ =1,						
	NaOH=0.2,						
	ТМГМ=0.2						
Ag-SAPO-34	Al ₂ O ₃ =1,	Si/Al=0.18,	450	4	50	41	[12]
	$P_2O_5=1$,	Si/Ag=40					
	SiO ₂ =0.4,						
	ΤЭΓΑ=2,						
	AgPW=0.01						
Zn-SAPO-34	Al ₂ O ₃ =0.43,	Si/Al=0.2,	500	10	53	25	[8]
	P ₂ O ₅ =0.3,	Si/P=0.25					
	SiO ₂ =0.16,						
	ZnO=0.025						
CSSAPO-34-	Al ₂ O ₃ =1,	Si/Al=0.28,	400	2	35	42	[13]
3	$P_2O_5=1.5,$	Si/P=0.39					
	SAPO-34=9,						
	ТЭГА=0.2,						
	ТЭА=2						
P-CHA(0.44)	Na ₂ O=0.05,	Si/Al=9.9	350	0.94	24	32	[9]
	Al ₂ O ₃ =0.031,	Si/P=0.44					
	SiO ₂ =1,						
	ТЭГΦ=0.27,						
	ТМАГА=0.3						
Al-CHA	K ₂ O=0.39,	Si/Al=2.5	400	0.95	60	20	[3]
	Al ₂ O ₃ =0.2,						
	SiO ₂ =1,						
	NH4F=0.3						

1.2.1 Кинетические особенности трансформации спиртов

Изучение кинетических особенностей трансформации спиртов помогает исследователям интерпретировать механизм каталитической реакции и проводить моделирование экспериментальных данных. Для определения кинетики различных каталитических гетерогенных процессов наиболее часто используемой является модель Ленгмюра-Хиншелвуда (Л-Х). Принимая во внимание образование продукта и переменные процесса, Ying и др. [67] предложили модель L-Р (модель с сосредоточенными параметрами) для превращения диметилового эфира (ДМЭ) и метанола в олефины с использованием катализатора SAPO-34. Агуайо и др. [68] изучали модель превращения метанола в низшие олефины и бензин при T = 673-823 К. Chang и др. [69] сконструировали модель обеспечивающую сходимость с точностью 90% для дегидратации этанола в олефины с использованием катализатора H-ZSM-5 (Si / Al = 70) при P = 1 атм и T = 423-633 К. Весегга и др. [70] изучали Л-Х модель получения этилена из водного биоэтанола с использованием катализатора HZSM-5. В таблице 3 показаны кинетические модели [118], используемые в литературе.

	iegeni, iegenig		•
N⁰	Процесс	Катализатор	Используемая модель
1	Метанол-в-	HZSM-5	Л-П
	углеводороды (МТН)		
2	Метанол-в-	HZSM-5	Л-П
	углеводороды (МТН)		
3	Метанол-в-	HZSM-5	Л-П
	углеводороды (МТН)		
4	Метанол-в-	HZSM-5	Л-П
	углеводороды (МТН)		
5	Метанол-в-	HZSM-5	Л-П
	углеводороды (МТН)		
6	Метанол-в-	Zn	Л-П
	ароматические	модифицированный	
	углеводороды (МТА)	ZSM-5	
7	Метанол-в-олефины	SAPO-34	Л-П
	(MTO)		
8	Этанол-в-	Ca-ZSM-5	Л-П
	углеводороды (ЕТН)		
9	Этанол-в-	HZSM-5	Л-Х
	углеводороды (ЕТН)		
10	Этанол-в-	HZSM-5	Л-П
	углеводороды (ЕТН)		
11	Этанол-в-	HZSM-5	Л-П
	углеводороды (ЕТН)		
12	Этанол-в-	HZSM-5	Л-П
	углеводороды (ЕТН)		

Таблица 3 - Кинетические модели, используемые в литературе [118].

Чанг [71] разработал феноменологическую кинетическую модель и описал путь реакции для процесса превращения метанола на ZSM-5. В этой модели были сделаны некоторые допущения, такие как: (1) метанол, а также ДМЭ всегда находились в равновесии, следовательно, оба вещества рассматривались как отдельные компоненты, (1.2) образование, а также использование реакционных и промежуточных продуктов относятся к первому порядку.

$$A^{k1}_{\rightarrow} B \tag{1}$$

$$A + B_{\rightarrow}^{k_2} B \tag{1.2}$$

$$B + C_{\rightarrow}^{k3} C \tag{1.3}$$

 $C^{k4}_{\rightarrow} D$

(1.4)

где A, B, C, D представляют собой оксигенаты (метанол + DME), метилен, олефины, парафины + ароматические углеводороды соответственно; k_i представляет собой кинетическую константу, ч⁻¹.

Модель показывает что $k_2 < k_3$, о чем свидетельствует тот факт, что включение карбена в связи С – Н происходит медленнее, чем в случае двойных связей. Было замечено, что эта модель может предсказать превращение метанола и его селективность по продукту в широком диапазоне давлений.

Агуайо и др. [72] предложили модифицированную модель с сосредоточенными параметрами для моделирования реактора для изучения условий процесса, таких как время, разбавление метанола азотом и водой, температура по всей длине реактора, и оценили выход продукта во времени [118].

$2CH_{3}OH \rightarrow CH_{3}OCH_{3} + H_{2}O$	(2.1)
$M^{\mathbf{k}2}_{ ightarrow} \mathcal{C}$	(2.2)
$D^{\mathbf{k}3}_{\rightarrow} C$	(2.3)
$2C^{k4}_{ ightarrow}G$	(2.4)
$M + C^{k_5}_{\rightarrow} G$	(2.5)
$D + C^{\rm k6}_{\rightarrow} G$	(2.6)
$C + G^{k7}_{\rightarrow} G$	(2.7)
G^{k8}_{\rightarrow} 2 <i>C</i>	(2.8)
гле А С D G M = оксигенаты вола низшие олефины (С = и С =) и	остальн

где A, C, D, G, M = оксигенаты, вода, низшие олефины (C = и C =) и остальные углеводороды; представляет собой кинетическую константу, 4^{-1} . Стоит отметить, что, хотя разбавление метанола водой было эффективным для снижения дезактивации, разбавление метанола азотом было более эффективным для снижения температурных пиков в реакторе. Был сделан вывод, что была предложена модель, которая в значительной степени учитывает содержание воды в сырье и дезактивацию катализатора за счет коксования. Считалось, что использование метанола, разбавленного водой, приводит к снижению общей дезактивации катализатора, а разбавление потока газообразным N₂, способствует повышению температуры из-за экзотермичности.

Гаюбо и др. [73] предложили модель с сосредоточенными параметрами для превращения метанола в углеводороды на катализаторах ZSM-5, следуя той же схеме, что и Агуайо. [72]. Использованная кинетическая модель была протестирована в условиях реактора с неподвижным слоем катализатора, работающего при T = 573-723 К в широком диапазоне условий. Были получены следующие результаты: ДМЭ обладал высокой реакционной способностью либо для образования олефинов (k₃), либо для производства бензина путем алкилирования (k₆). Отношение констант олигомеризации олефинов (k₄) и крекинга-бензина (k₈), т. е (Отношение k₄ / k₈) больше 50 при T = 623 К. Это соотношение уменьшается с повышением температуры, а при T = 723 К отношение k₄ / k₈ составляло ~ 5, что означало значительное увеличение селективности по олефину. В итоге, можно сделать вывод, что разработанная модель помогает спроектировать реактор с учетом оптимизации содержания воды в сырье. Содержание воды в сырье не учитывалось в отношении дезактивации катализатора, поскольку оно было связано только с кинетикой процесса превращения метанола в бензин.

Агуайо и др. [68] изучили сосредоточенный параметр кинетической модели с элементарными стадиями реакции, за исключением превращения олефинов в н-бутан и низшие парафины (n = 2, где n представляет порядок реакции). Эта модель хорошо согласуется с экспериментальными данными в диапазоне T = 673-823 К. Высокая реакционная способность ДМЭ по сравнению с метанолом была использована для получения более точного описания кинетических особенностей процесса МТG. Эта повышенная реакционная способность была подтверждена при образовании олефинов, а также при алкилировании последних с образованием бензина. С повышением температуры крекинг становился более значительным, и при T = 723 К отношение кинетической константы олигомеризации / крекинга составляло 5. Вода в меньшей степени участвует в адсорбции метанола на кислотных центрах и в адсорбции промежуточного оксония.

Беккера и др. [70] разработали кинетическую модель для получения этилена (уравнение 3.1) в соответствии с моделью Аррениуса (уравнение 3.2) [118]:

$$A \leftrightarrow E + W (\Delta H = 45,792 \, \text{Дж/моль})$$
 (3.1)

$$-\mathbf{r}_{\mathrm{A}} = \mathbf{K}_{0} \mathbf{e} \mathbf{R} \mathbf{T}_{\underline{[Pi]}}^{\underline{-Ea}}$$
(3.2)

$$A + S_{\leftrightarrow}^{k_1} A \cdot S \tag{3.3}$$

$$A \cdot S^{k2}_{\leftrightarrow} F \cdot S + W \tag{3.4}$$

$$F \cdot S^{k3}_{\leftrightarrow} E + S \tag{3.5}$$

$$\mathbf{r}_{\rm A} = \frac{k_1 P_A - k_2 P_E P_W}{(k_2 + P_A K + P_E)} \tag{3.6}$$

где A = этанол, S = поверхность катализатора, F·S = вещества, образующиеся на поверхности катализатора после адсорбции этанола; E = этилен; W = вода; P_A = парциальное давление этанола (атм / атм); P_W = парциальное давление воды, P_E = парциальное давление этилена (атм / атм), r = скорость реакции (моль с⁻¹ г⁻¹) и k_1 , k_2 , k_3 = константа скорости реакции (моль с⁻¹ г⁻¹).

Адсорбция и реакции при этом происходят на поверхности катализатора и могут быть описаны с использованием методов Ленгмюра-Хиншельвуда [70]. Агуайо и др. [74] изучали водное превращение этанола в углеводороды с использованием катализатора HZSM-5 и стремились уменьшить ингибирующее воздействие воды. Стадия 1 схемы соответствовала дегидратации этанола. Стадия 2 соответствует реакции олигомеризациикрекинга. Этен является реагентом, а продукты - низшими олефинами (C₃= и C₄=). В результате олигомеризации-крекинга-ароматизации этана получали углеводороды с числом углеродных атомов C₅+, то есть бензин (стадия 3). C₅+ также получали конденсацией олефинов (стадия 4). Крекинг C₅+ приводит к образованию этилена и олефинов (стадия 7). Парафины были получены в результате крекинга и олигомеризации этилена (стадия 5) и крекинга C₅+ (стадия 6) [118].

 $A_{\rightarrow}^{k_1} E$ (стадия 1) (4.1)

$$E^{k2}_{\rightarrow} O$$
 (стадия 2) (4.2)

$$E_{\rightarrow}^{k_3} G$$
 (стадия 3) (4.3)

$$O_{\rightarrow}^{\mathbf{k4}} G$$
 (стадия 4) (4.4)

- $E_{\rightarrow}^{k5} P$ (стадия 5) (4.5)
- $G_{\rightarrow}^{\text{k6}} P$ (стадия 6) (4.6)
- $G_{\rightarrow}^{k7} E + O$ (стадия 7) (4.7)

где Е, G, O, P представляют собой C₂, C₅+, C₃=, C₄= и часть низших парафинов (C₄), соответственно; k_i = кинетическая константа, ч⁻¹.

Эта кинетическая модель была предложена для T = 623-723 К на основе экспериментов, проведенных в реакторе с неподвижным слоем. По мере увеличения отношения W/F в слое катализатора при T = 573 К количество кокса над катализатором увеличивается. Увеличение количества олефинов и бензина в реакционной среде объясняет это увеличение. Оно становится менее заметным при увеличении количества воды в реакции. Максимальное отложение кокса было выявлено при T = 673 K, что можно описать крекингом олигомера-предшественника при более высокой температуре.

Гаубо и др. [75] предложили модель с сосредоточенными параметрами для преобразования биоэтанола в углеводороды с использованием катализатора с низким уровнем коксования [118].

- $E_{\rightarrow}^{k_1} O$ (стадия 1) (5.1)
- $E + 0 \stackrel{\text{k2}}{\rightarrow} 0$ (стадия 2) (5.2)
- $O_{\rightarrow}^{k_3} G$ (стадия 3) (5.3)
- $E + O_{\rightarrow}^{k4} G$ (стадия 4) (5.4)
- $E_{\rightarrow}^{k5} P$ (стадия 5) (5.5)
- $G_{\rightarrow}^{\text{k6}} P ($ стадия 6) (5.6)
- $G_{\to}^{k7} E + 0 + P$ (стадия 7) (5.7)

где E, G, O, P представляют собой C₂, C₅+, C₃=, C₄= и часть низших парафинов (C₄), соответственно; k_i = кинетическая константа, ч⁻¹.

Исходя из представленных данных можно сделать вывод, что модель с сосредоточенными параметрами имеет преимущества в виде меньшего количества вычислений, выполняемых для оценки параметров, и ее легко применить при конструировании реактора. Модель Ленгмюра-Хиншелвуда является широко используемым кинетическим выражением для описания кинетики гетерогенных каталитических процессов.

Заключение по литературному обзору

На основании обзора литературных источников можно сделать следующие выводы:

 Реакции конвертации спиртов с целью получения углеводородов - сложный химический процесс, в котором происходят последовательно протекающие реакции удлинения углеводородной цепи, циклизации углеводородной цепи, ароматизации циклических углеводородов, образования замещенных ароматических соединений и образования полиароматических соединений.

- 2. Наиболее ценными соединениями, образующимися в процессе трансформации спиртов в углеводороды, являются ароматические углеводороды и олефины.
- Селективность процесса трансформации спиртов в углеводороды существенно зависит как от условий проведения процесса, так и от структурных характеристик используемого цеолита
- Актуальность изучения физико-химических аспектов получения углеводородов из различных спиртов, с целью увеличение выхода продуктов, высока, в связи с их неполным представлением в научной литературе.

2 МЕТОДЫ, МЕТОДИКИ И МАТЕРИАЛЫ

2.1 Реактивы и материалы

Сведения об использованных реактивах и материалах представлены в таблице 4 (Приложение А)

2.2 Методика модификации цеолита H-ZSM-5 гидроксидом натрия

[B4] Исходный образец H-ZSM-5 (НКС Согр Нопд (Китай), SiO₂/Al₂O₃=25) массой 30 г со средним диаметром кристаллов 70 μ м прокаливался при 550⁰С на воздухе и помещался в эксикатор для охлаждения. В дальнейшем образец суспендировался в 250мл раствора NaOH с концентрацией 0.01, 0.05, 0.1, 0.2 моль/л на шейкере. После чего цеолит отфильтровывался и отмывался дистиллированной водой на фильтре до нейтральной реакции слива и высушивался при 105⁰С. В дальнейшем высушенный образец обрабатывался 250 мл раствора NH₄NO₃ с концентрацией 0.1 моль/л, сушился при 105⁰С и прокаливался при температуре 550⁰С. После модификации щелочью были получены образцы со следующими концентрациями: ZSM-0.01M, ZSM-0.05M, ZSM-0.1M, ZSM-0.2M, ZSM-0.6M, ZSM-1M. После проведения модификации цеолита NaOH, средний диаметр кристаллов составил 67-64 μ M.

2.3 Определение удельной поверхности и пористости методом низкотемпературной адсорбцией азота

[В5] Для определения удельной поверхности образцов катализаторов был использован метод низкотемпературной адсорбции азота. Для его проведения использовался анализатор площади поверхности и распределения пор по размерам: Вестап coulter SA 3100, (Coulter corporation, Miami, Florida). Анализ проводился следующим образом: образец помещался в предварительно взвешенную кварцевую кювету, устанавливаемую в прибор подготовки образца SA-PREP, а затем проводилась пробоподготовка со следующими параметрами: температура 120⁰C, продувочный газ – азот, время пробоподготовки - 60 мин. После завершения пробоподготовки кювета охлаждалась до комнатной температуры и взвешивалась, после чего переносилась в аналитический порт прибора. Производилось измерение адсорбированного на поверхности катализатора азота. Для анализа изотермы адсорбции использовались следующие модели: t-график [77] Баррета, Джойнера и Халенды [78]

2.4 Методика температурно-программируемой десорбции аммиака для определения числа и силы бренстедовских кислотных центров

[В4] Была проведена термопрограмируемая десорбция аммиака на анализаторе хемосорбции газов Chemosorb 4580 (Micrometrics, USA) с целью определения числа и силы активных кислотных центров, находящихся на поверхности синтезированных катализаторов. Анализ проводился следующим методом: 0,4г образца помещались в кварцевую кювету и продувались гелием со скоростью 50 мл/мин, далее происходил нагрев до 550°C со скоростью 5°C/мин. В таком режиме образец выдерживался в течение 1 ч. и далее охлаждался до 100°C. После охлаждения образец продувался смесью аммиака и гелия с содержанием аммиака 15 об. % в течение 1 ч., и затем производилась продувка образца гелием также в течение 1 ч.. Далее заново производился нагрев образца до температуры 550⁰С со скоростью 5⁰С/мин, при этом в течение всего времени производилась регистрация профиля десорбции аммиака. При помощи детектора по теплопроводности и заранее построенной калибровочной кривой было определено количество десорбированного аммиака, которое далее пересчитывалось в количество бренстедовских кислотных центров.

2.5 Определение отношения Si/Al

Содержание кремния и алюминия производилось по методике [79] для чего проба цеолита растворялась в растворе плавиковой кислоты, после чего из нее осаждался оксид кремния, количество которого определяли после кальцинирования и сушки гравиметрическим методом. Содержание алюминия определялось методом титрования трилонатов алюминия хлоридом цинка [79] с последующим пересчетом на количество алюминия в пробе по построенной калибровочной прямой.

2.6 Методика проведения реакции трансформации спиртов

[Б1] На рисунке 1 показана установка для процесса превращения различных спиртов в углеводороды.



Рисунок 1. Установка каталитического трансформации спиртов: 1- редуктор давления азота, 2 – дозатор массового расхода азота, 3- манометр, 4 – буферная ёмкость, 5 – контроллер температуры, 6 – испаритель, 7-насос для подачи спирта, 8 –реактор, 9 – холодильник, 10 – баллон с азотом, 11 - коллектор фракций, 12 – регулятор давления в системе, 13 –хроматограф.

В испаритель 6, нагретый до необходимой температуры (обычно 350°С) и заполненный катализатором, подается спирт с расходом 0.01 - 0.4 мл/мин насосом 7, при этом происходит образование паровой смеси. Газовая смесь спиртов и/или азота попадает в реактор 8, также нагретый до 350°С, заполненный катализатором и нагретый до нужной реакционной температуры (350-450°С). Отбор газовой фазы проводился раз в час автоматическим дозатором хроматографа. Отбор жидкой фазы производился в зависимости от методики эксперимента. Далее проводилось определение массы проб, доля фракции и состав углеводородной фракции. Анализ жидких углеводородов проводился с использованием газового хроматомасс-спектрометра Shimadzu HPMS2010, хроматографов кристаллюкс 4000М и кристалл 2000М в соответствии с ГОСТ Р 52714-2007.

2.7 Методика хроматографического анализа

[В1] Онлайн анализ реакционной смеси проводился с помощью автоматического газового хроматографа Кристалл 2000М имеющий автоматический газовый кран для отбора пробы, катарометр и пламенно-ионизационный детектор. Для анализа газов использовалась насадочная колонка Науезер Q80/100, 1 = 3м, d = 2 мм, $T_{max} = 275$ ⁰C. Температура транспортной линии составляла 80° С, а крана дозатора 150° С, температура испарителя 230° С, температура пламенно ионизационного детектора и катарометра 250° С. Температура колонки поддерживалась на уровне 40° С в течение первых пяти минут после ввода пробы в колонку, после чего поднималась до 245° С со скоростью 10° С/мин и поддерживалась в течение всего времени анализа. Расход газа носителя поддерживался 20 мл/мин, расход водорода 25 мл/мин, расход воздуха 250 мл/мин. Анализ проводился в течении 3 ч. Качественное определение компонентов производилась по временам удерживания, а также с использованием стандарта. Количественное определение концентрации компонентов смеси производилось по стандартным коэффициентам чувствительности в соответствии с ГОСТ Р 52714-2007, а также с использованием калибровочных зависимостей.

Для анализа жидкой фазы использовалась методика аналогичной методики анализа газовой фазы. Качественное и количественное определение компонентов и их концентраций проводились аналогично предыдущей методики.

2.8 Методика хроматомасс-спектроскопического анализа

[В1] Для проведения анализа жидкой органической фазы был использован газовый хроматомасс-спектрометр Shimadzu HPMSQP2010 (Япония). Анализ проб производился с использованием капиллярной колонки MS-1, l=100м, d=0.32 мм, T_{max} =310 ⁰C. Температура термостата хроматографа составляла - 50 °C, температура испарителя - 300°C, давление - 182.9 кПа, общий поток гелия через колонку - 81.5 мл/мин, поток газа через колонку - 1 мл/мин, линейная скорость газов - 19.9 см/с, продувочный поток: 5 мл/мин, коэффициент деления потока – 1, давление в испарителе - 200 кПа, время введения пробы: 5.00 с. Программа изменения температуры: 50°C выдержка 10 минут, подъём до 310°C со скоростью 10 °C/мин, выдержка 15 минут. Время подготовки хроматографа - 1 мин. Температура источников ионов – 260 °C, температура интерфейса - 280°C, продолжительность анализа 51 мин, начальная измеряемая масса 10 а.е.м., конечная

измеряемая масса 600 а.е.м. Качественное определение компонентов производилась по стандартным масс-спектрам библиотеки масс-спектров.

2.9 Определение основных характеристик процесса трансформации спиртов в углеводороды

Расчет удельной скорости подачи спирта, скорости образования жидких и газообразных углеводородов, количество трансформированного спирта, а также конверсия и селективность производился по формулам 6.1 – 6.6 (приложение А).

2.9.1 Определения изобарно-изотермического потенциала методом Ван-Кравлена и Чермена

Для расчета ΔG^{обр} продуктов был выбран метод, предложенный Ван-Кревеленом и Черменом (уравнение 7) [80].

Формула имеет вид

$$\Delta G_T^{0\ 0\ 0\ 0} = A + BT \tag{7}$$

Величины А и В находят суммированием групповых составляющих, на которые разбивается данное соединение, с учетом поправки на симметрию о и поправок на образование колец и боковых ответвлений основной структуры молекулы. Величины А и В даются для двух диапазонов температур: 300-600 К и 600-1500 К, для увеличения точности метода. Число симметрии соответствует числу идентичных пространственных ориентаций, которые может иметь молекула, если допустить, что она жесткая и вращается вокруг любой своей оси или вокруг любой оси молекулярной структуры [82].

Таким образом, искомая величина $\Delta G_T^{o o \delta p} = \Sigma$ групповых составляющих плюс Σ поправок плюс *RT*In σ .

Данный метод дает некоторую неточность $\pm 3-5$ ккал/моль при расчете $\Delta G_T^{o \ o \ o \ p}$ не углеводородных соединений и до ± 1 ккал/моль для углеводородов.

2.10 Планирование экспериментов и оценка ошибок проводимых измерений

Для обеспечения воспроизводимости результатов опытов экспериментальная работа осуществлялась с использованием поверенного измерительного оборудования с установленными значениями погрешностей определения. Каждый эксперимент воспроизводился как минимум три раза. Планирование проведения экспериментов и определение их ошибок производилось в соответствии с алгоритмами, представленными в

работах [83], результаты расчета максимальных относительных ошибок приведены в таблице 5 (приложение А).

3 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОЦЕССА ТРАНСФОРМАЦИИ СПИРТОВ В УГЛЕВОДОРОДЫ

Геометрические (длина, диаметр) и структурные (количество активных центров, электронное состояние) характеристики пор оказывает решающее влияние на диффузию реагирующих веществ и количество активных столкновений, что определяет селективность химических превращений в том числе процессов трансформации спиртов в углеводороды. В настоящее время изучению молекулярной диффузии в цеолитах посвящено большое количество работ, среди которых: гравиметрическое исследование [87], метод калориметрического микробаланса [85], квазиупругое рассеяние нейтронов [84], хроматографические методы исследования, ядерный магнитный резонанс [86] и математическое моделирование могут быть использованы для изучения диффузионных свойств цеолитов. Разветвленная структура пор цеолитов накладывает существенные ограничения на экспериментальное определение механизмов диффузии реагентов в порах и каналах цеолитов, в связи с чем теоретические методы и математическое моделирование становятся определяющими методами способными описать диффузионные процессы в вышеуказанных материалах.

Можно выделить три основных модели диффузионных процессов в пористых системах: конфигурационную диффузию, диффузию Кнудсена и газовую диффузию. При низком отношении диаметра канала к диаметру молекулы может быть применена модель конфигурационной диффузии [119]. Если соотношения диаметра канала к диаметру диффундирующих молекул высокие, то применяются модели газовой диффузии [121]. При меньших соотношениях диаметра поры к диаметру молекулы и более низких плотностях заполнения канала реагентами наиболее часто применяется диффузионная модель Кнудсена. Такая модель была экспериментально подтверждена для слабо адсорбированных частиц при их диффузии в мезопористых материалах, содержащих цилиндрические поры со средним диаметром 120 Å [88-91]. Тем не менее занижение коэффициентов диффузии Кнудсена не наблюдалось экспериментально в порах с диаметром 35 Å [92]. Что позволило [93, 94] провести количественную оценку вклада Кнудсеневской и поверхностной диффузии внутри пор цеолита [95, 96].

Траектории передвижения и видами возникающих столкновений связаны с диффузией молекул в каналах цеолитов. Диффузия Кнудсена изучалась с точки зрения исследования особенностей столкновений используя методы Монте-Карло, а также некоторых других теоретических моделей [101, 97 - 98]. Однако моделирование процессов диффузии для оптимизации химических процессов должно основываться на теоретических положениях молекулярной диффузии [104, 105] и химических особенностях происходящих превращений, в связи с чем требуется теоретическое изучение диффузии основных участников процесса трансформации спиртов в углеводороды в порах цеолита.

3.1 Определение вероятности столкновений в одномерном канале

Протекание реакции в одномерных каналах цеолитов может рассматриваться с позиции Кнудсеновской диффузии, газовой диффузии и конфигурационной диффузии [120]. Граница между режимами диффузии определяется вероятностью бимолекулярного столкновения P_{5M} . При этом во время движений молекул в канале существует вероятность столкновения молекулы как со стенкой, так и с другой молекулой. Для уменьшения вероятности столкновений молекул со стенками поры, P_{mw} , необходимо увеличить молекулярную плотность заполнения в канале, но в этом случае вероятность бимолекулярных столкновений, P_{mm} , увеличится. При этом пристеночный молекулярный слой реагентов участвует в относительно одинаковом количестве как межмолекулярных столкновений, так и столкновений со стенкой поры [102]. В общем числе столкновений молекул со стенкой поры [102]. В общем числе столкновений молекул со стенкой поры [103]. Определение вероятностей столкновений определялось по формулам 8 – 9.5 (приложение А).

Основные физико-химические характеристики цеолита H-ZSM-5, а также ключевые параметры молекул, находящиеся в процессе конвертации спиртов с целью получения углеводородов представлены в таблицах 6 и 7 (приложение А).

Рассчитанные значения соотношения количества столкновений "молекуламолекула", "молекула – стенка", "молекула-активный центр" для спиртов демонстрируют значительное количество соударений молекул со стенками катализатора, происходящих при объёмных молекулярных плотностях заполнения поры менее 0.05. Повышение доли соударений молекул реагирующих веществ друг об друга происходит за счет роста объемной молекулярной плотности на 15% и выше. Наблюдаемый переход от соударений молекул со стенками катализатора к столкновениям молекул друг об друга происходит в пристеночном слое реагирующих веществ. В связи с чем увеличение объемной молекулярной плотности заполнения каналов оказывает отрицательное влияние на увеличение скорости реакции исходных соединений, кроме того, увеличение молекулярной плотности каналов будет способствовать накоплению полиароматических соединений в результате преимущественного вступления в реакцию пристеночного молекулярного слоя.



Рисунок 2 - Соотношения количества столкновений "молекула-молекула", "молекула – стенка", "молекула-активный центр" для а) метанола, б) диметилового эфира, в) этанола, г) диэтилового эфира, д) пропанола, е) бутанола

Рисунок 3 демонстрирует схожую ситуацию для насыщенных (метана) и ненасыщенных углеводородов (этилена, пропилена, бутена, пентена и гексена).

Значительное количество соударений молекул со стенками катализатора происходит при объёмных молекулярных плотностях заполнения поры менее 0.05. Такое количество соударений указывает на область оптимальных концентраций реагирующих веществ на поверхности цеолита.



Рисунок 3 - Соотношения количества столкновений "молекула-молекула", "молекула – стенка", "молекула-активный центр" для а) метана, б) этилена, в) пропена, г) бутена, д) пентена, е) гексена

Графики 4 демонстрируют значительно большее количество соударений молекул о стенки относительно соударений молекул друг об друга для соединений ароматического ряда (бензола и его производных), когда значения плотностей
заполнения пор реагентов менее 0.05. Наблюдаемый переход от соударений молекул со стенками катализатора к столкновениям молекул друг об друга происходит при объёмных молекулярных плотностях заполнения поры более чем 0.2.



Рисунок 4 - Соотношения количества столкновений "молекула-молекула", "молекула – стенка", "молекула-активный центр" для а) бензола, б) толуола, в) этилбензола, г) пропилбензола, д) бутилбензола, е) ксилола

Графики 5 демонстрируют значительно большее количество соударений молекул о стенки относительно соударений молекул друг об друга, когда значения объемных плотностей реагентов менее 0.05. Наблюдаемый переход от соударений молекул со стенками катализатора к столкновениям молекул друг об друга происходит при объёмных молекулярных плотностях заполнения поры более чем 0.2.



Рисунок 5 - Соотношения количества столкновений "молекула-молекула", "молекула – стенка", "молекула-активный центр" для а) триметилбензола, б) тетраметилбензола, в) пентаметилбезола, г) гексаметилбензола, д) нафталина

Все соединения ароматического ряда (рисунок 5) демонстрируют аналогичные соотношения столкновений молекул как с поверхностью, так и между собой. При

молекулярных плотностях заполнения от 0 до 5 %, наблюдается превалирование соударений о стенку цеолита и его активный центры, при плотностях заполнения от 5% до 20% наблюдается переходной режим протекания процесса, а при плотности заполнения каналов выше 20% превалируют межмолекулярные столкновения.

3.2 Определение длины пробега реагирующих соединений

По причине значительной дезактивации активных центров, ведение реакции конвертации спиртов, с целью получения бензола, толуола, этилбензола, пропилбензола, бутилбензола и ксилолов, не рекомендуется в условиях ограниченного переноса. Наиболее эффективное накопление жидких продуктов происходит в Кнудсеновской или переходной областях. Для определения значения свободного пробега молекулы до бимолекулярного соударения использовалось уравнения 10 – 10.8, а уравнение 11 использовалось для определения общей длины единичной поры (приложение Б).

Сопоставление значений свободного пробега до столкновения с поверхностью канала (Рисунок 6) со значениями свободного пробега до столкновения молекулы с активными центрами (Рисунок 6), указывает на существенно большее значения длины пробега реагирующих молекул до столкновения с активными центрами.



Рисунок 6 - а) Эффективный пробег молекул внутри канала цеолита H-ZSM-5, б) эффективный пробег молекул с учетом поверхностной концентрации активных центров внутри канала цеолита H-ZSM-5; в) Эффективная длина каналов цеолита H-ZSM-5 необходимых для образования соответствующих соединений

На рисунке 6 (графики а, б и в) продемонстрированы рассчитанные значения эффективной длины поры. Полученные данные показывают, что длины канала поры 30 - 80 нм хватит для образования основных продуктов реакции: бензола, толуола, этилбензола, пропилбензола, бутилбензола, ксилола при коэффициенте объемного молекулярного заполнения каналов 5-10%. Превышение вышеуказанных значений будет способствовать значительному накоплению полиметилбензолов и полиароматических соединений.

Выводы по разделу

Полученные данные о соотношениях количеств столкновений "молекула-молекула", "молекула – стенка", "молекула-активный центр" демонстрируют значения объемной молекулярной плотности 0 - 0.05, при которых преобладают соударения исходных реагентов со стенкой и с активными центрами катализатора, находящиеся на поверхности цеолита. Количество межмолекулярных соударений реагирующих веществ повышается по мере роста объемной молекулярной плотности на более чем 15%. В связи с чем увеличение объемной молекулярной плотности заполнения каналов оказывает отрицательное влияние на увеличение скорости реакции исходных соединений, кроме того, увеличение молекулярной плотности заполнения каналов будет способствовать накоплению полиароматических соединений, в результате преимущественного вступления в реакцию пристеночного молекулярного слоя. Полученные значения эффективных длин поры показывают, что длины канала поры 30 - 80 нм хватит для образования основных продуктов реакции: бензола, толуола, этилбензола, пропилбензола, бутилбензола, ксилола при коэффициенте объемного молекулярного заполнения каналов 5-10%. Превышение вышеуказанных значений будет способствовать значительному накоплению полиметилбензолов и полиароматических соединений.

4 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТРАНСФОРМАЦИИ СПИРТОВ В УГЛЕВОДОРОДЫ

Определение равновесного состава реакционной смеси является важным этапом разработки химических процессов в части определения показателей эффективности химических превращений и максимальной степени конверсии исходных реагентов, в том числе и процесса трансформации спиртов в углеводороды [106-116, 117]. При этом возможно проведение процессов трансформации спиртов в углеводороды как до близкого к равновесному состояния, так и работа в области далекой от области равновесия, в следствие низкой скорости достижения состояния равновесия. Для определение равновесного состава продуктов использовалось уравнение Вант-Гоффа [100], зависимость энергии Гиббса от температуры [371] и вычисление логарифма константы равновесия при постоянном давлении в случае определения теплоемкости газов [99] (приложение Б).

4.1 Определение термодинамических характеристик трансформации метанола в углеводороды

В таблице 8 представлены рассчитанные константы равновесия, которые происходят в процессе каталитической конвертации метанола и диметилового эфира.

Таблица 8. Термодинамические константы равновесия происходящие в процессе превращения метанола и диметилового эфира в углеводороды.

Выра	жение	Коэффици	иенты	Выраж	кение	Коэффицие	нты	
конс	танты	уравнения зав	исимости	конста	анты	уравнения зави	симости	
равнове	есия и её	логарифма ко	онстанты	равновес	сия и её	логарифма константы		
знач	нения	равновесия ре	значе	ния	равновесия реа	кции от		
		температ	туры			температу	ры	
	1	2		3				
Реан	сция образ	зования димети	лового	C ₂ H	$4 + CH_3OC$	$CH_3 \Longrightarrow C_3H_6 + CH_2$	3OH	
		эфира						
2	CH ₃ OH ▼	\frown CH ₃ OCH ₃ + 2	H ₂ O					
K _t	$\dot{o}_{c} =$	ΔH_{298}^{0} ,	-82.78	$K_{t^o}^0$	c=	ΔH_{298}^{0} ,	-48.7	
<i>р</i> снзо	снзрн20	кДж/моль		$\tilde{p}_{C3H6}\tilde{p}$	с СН3ОН	кДж/моль		
<i>р</i> ́сн	30H ²			$\tilde{p}_{C2H4}\tilde{p}_{C}$	НзОСНз			
$K^0_{250^oC}$	$6.0*10^4$			$K^{0}_{250^{o}C}$	$8.1*1 \\ 0^5$			
0	$1.5*10^{3}$	ΔS_{208}^0	23.76	0	3.0*1	ΔS_{208}^0	20.19	
$K_{300}^{\circ}C$	7	Дз ₂₉₈ , 25.70 Дж/моль		$K_{300}^{o}C$	05	Дж/моль		
$K^{0}_{350^{o}C}$	$1.4*10^{3}$	⊿a	15.62	$K^{0}_{350^{o}C}$	1.3*1 0^5	⊿a	0.22	

Выра	жение		Коэффици	енты	Выраж	кение	Коэффициенты		
конс	танты	ypa	авнения зави	симости	конст	анты	ура	уравнения зависимости	
равнов	есия и её	лс	огарифма ко	нстанты	равновес	сия и её	лс	огарифма кон	станты
знач	нения	pa	вновесия реа	акции от	значе	ния	pa	вновесия реа	кции от
			температу	/ры				температу	ры
	1		2		3				
$K^{0}_{400^{o}C}$	$3.8*10^{3}$	4	∆ b*10 ⁻³	15.79	$K^{0}_{400^{o}C}$	$6.5*1 \\ 0^4$		⊿ b*10 ⁻³	-12.33
$K^{0}_{450^{o}C}$	$2.3*10^{2}$		⊿c*10 ⁻⁶	1.69	$K^{0}_{450^{o}C}$	$3.5*1 \\ 0^4$		⊿c*10 ⁻⁶	17.96
$K^0_{500^oC}$	$2.9*10^{2}$		$\Delta c'^{*}10^{5}$	0.33	$K^{0}_{500^{o}C}$	$2.1*1 \\ 0^4$		⊿c'*10 ⁵	1
Реак	ции образ	вова	ния олефино	в, а) в	Cal	$H_4 + CH_2$)H :	\sim C ₃ H ₆ +H	0
рез	ультате п	ерви	чного синте	за из	- 2-	-45		5 0	2
-	димет	илон	вого эфира						
	CH ₃ OCH	I ₃ 🗬	$= C_2H_4 + H_2O$						
â	ñ		<u>л µ</u> 0	5.46	K_{to}^0	c=		ΔH_{298}^{0} ,	-72.7
$K_{t^{0}C}^{0} = \frac{\tilde{p}_{C2H4}\tilde{p}_{H2O}}{\tilde{n}_{currec}}$ $\Delta H_{298}^{0},$					<i>р</i> _{С3Н6}	с <i>р</i> _{Н20}	ŀ	Дж/моль	
	^{тсс} <i>р</i> снзоснз кДж/моль				$\tilde{p}_{C2H4}\tilde{p}$	СНЗОН			
K_{0}^{0}	$9.7*10^{7}$		0		K_{0}^{0}	1.4*1			
1250°C	<i>)</i> ., 10		$\Delta S_{298}^0,$	141.11	1250°C	0'			
K_{aaaaaa}^0	$9.0*10^{7}$	Ţ	І ж/моль	1 1 1 1 1 1 1	K_{0}^{0}	3.3*1		$\Delta S_{298}^0,$	-3.49
300°C	210 10				300°C	00		Дж/моль	
$K^0_{350^oC}$	8.5*10 ⁷		⊿a	25.14	$K^{0}_{350^{o}C}$	7.0*1 0^5		⊿a	15.84
$K^0_{400^o C}$	8.1*10 ⁷	4	∆ b*10 ⁻³	-51.18	$K^{0}_{400^{o}C}$	3.0 *10 ⁵		⊿ b*10 ⁻³	-28.5
$K^0_{450^oC}$	7.8*10 ⁷		$\Delta c^{*}10^{-6}$	20.8	$K^{0}_{450^{o}C}$	$1.6*1 \\ 0^5$		⊿c*10 ⁻⁶	21.34
$K^0_{500^oc}$	7.5*10 ⁷	4	⊿c'*10 ⁵	0.33	$K^0_{500^oC}$	$7.5*1 \\ 0^4$		Δc '*10 ⁵	0.33
C ₃ H	$H_6 + CH_3OC$	CH3 =	\leftarrow C ₄ H ₈ + Cl	H ₃ OH	C ₄ H ₈	+ CH ₃ OC	CH3 =	\leftarrow C ₅ H _{10⁺} CH	H ₃ OH
K_{0}^{0}	<i>р</i> _{С4Н8} рснзо	H	ΔH_{298}^0 ,	37.49	$K_{\alpha}^{0} - \frac{\tilde{p}_{0}}{2}$	С5H10 <i>р</i> CH3C	DH	ΔH_{298}^0 ,	-88.25
$\frac{K_t C_{\hat{j}}}{2}$	^ў сзн6 ^р снзос	H3	кДж/моль		$r_{t^{o}C^{-}\tilde{p}_{C}}$	<u> 4н8рснзос</u>	<u>H3</u>	кДж/моль	
$K_{250^{o}C}^{0}$	2.4*10	4			$K_{250^{o}C}^{0}$	3.7*10) ⁵		
$K^0_{300^oC}$	1.1*10	4	<i>ΔS</i> ⁰ ₂₉₈ , Дж/моль	11.36	$K^{0}_{300^{o}C}$	2.0*10) ³	5 ₂₉₈ , Дж/моль	8.88
$K^{0}_{350^{o}C}$	6.3*10	3	⊿a	8.13	$K^{0}_{350^{o}C}$	8.3*10) ³	⊿a	11.64
$K_{400^{\circ}c}^{0}$	3.8*10	3	⊿ b*10 ⁻³	-8.68	$K^{0}_{400^{\circ}c}$	2.7*10) ³	⊿ b*10 ⁻³	42.83
$K_{4\pi0\%c}^{0}$	2.4*10	3	⊿c*10 ⁻⁶	-5.58	$K_{4\pi0\%c}^{0}$	7.3*10) ³	⊿c*10 ⁻⁶	111.93
K_{range}^{0}	1.6*10	3	Δc^{*10^5}	_	$K_{\rm resc}^0$	1.7*1() ³	⊿c'*10 ⁵	_
C	$_{3}H_{6} + CH_{3}$	OH	\leftarrow C ₄ H ₈ +I	H ₂ O	C ₄ H	$I_8 + CH_3C$)H =	$\sim C_5 H_{10} + H_{10}$	H ₂ O
x-0	ขึ้นแล่ที่และ)	ΛH_{000}^0	-61.35	$V^0 = i$	^õ C5H10 <i>P̃H2</i> 0)	ΔH_{000}^0	-61.89
$K_{t^o C}^{o} =$		H	кЛж/моль	01.00	$\Lambda_{t^o C} = \overline{\tilde{p}}$	с4н8 ^р снзо	Н	кДж/моль	01107
K_{0}^{0}	3.8*10	5			K_{0}^{0}	5.2*10) ⁵		
$K^0_{300^oC}$	1.2*10	5	<i>ΔS</i> ₂₉₈ , Дж/моль	-12.38	$K^0_{300^o C}$	1.5*10) ⁵	<i>S</i> ⁰ ₂₉₈ , Дж/моль	-10.34

рана	жение		Коэффицие	Выражение			Коэффициенты			
конс	танты	ура	авнения зави	симости	конста	анты	ypa	уравнения зависимости		
равнов	есия и её	ло	гарифма кон	істанты	равновес	ия и её	лс	огарифма кон	істанты	
знач	нения	pai	вновесия реа	кции от	значе	ния	pa	оавновесия реакции от		
			температу	ры				температуры		
	1		2		3					
$K^{0}_{350^{o}C}$	4.5*10	4	⊿a	23.75	$K^{0}_{350^{o}C}$	5.8*10	0^{4}	⊿a	0.74	
$K_{400^{o}C}^{0}$	2.0*10	4	⊿ b*10 ⁻³	24.47	$K^{0}_{400^{o}C}$	$2.4*10^4$		⊿ b*10 ⁻³	72.2	
$K^{0}_{450^{o}C}$	9.9*10	3	⊿c*10 ⁻⁶	-2.2	$K^{0}_{450^{o}C}$	1.2*10	0^{4}	⊿c*10 ⁻⁶	-120.36	
$K_{500^{o}C}^{0}$	5.4*10	3	⊿c'*10 ⁵	0.33	$K_{500^{o}C}^{0}$	6.2*10	0 ³	Δc^{*10^5}	0.33	
C ₅ H	I_{10^+} CH ₃ OC	'H ₃ 	\leftarrow C ₆ H ₁₂ + CH	H ₃ OH	$C_{5}H_{10}$	$_{0}$ + CH ₃ OC	CH ₃ =	\leftarrow C ₆ H ₁₂ + CH	H ₃ OH	
w0	<i>р̃_{С6Н12}р̃_{СН3}с</i>	рн	ΔH_{298}^0 ,	-3.78	$K^0 - \frac{\tilde{p}_0}{\tilde{p}_0}$	С6H12PCH30	ОН	ΔH_{298}^0	-37.73	
$K_{t^o C} = \frac{1}{\tilde{p}}$	С5Н10 рСН300	СНЗ	кДж/моль		$ht^0 C^- \tilde{p}_{C5}$	н10 ^р снзоо	СНз	кДж/моль		
$K^{0}_{250^{o}C}$	0.6		c ⁰		$K^{0}_{250^{o}C}$	2.5*10	0^{4}			
$K^{0}_{300^{o}C}$	1.7		3 ₂₉₈ , Дж/моль	-19.0	$K^{0}_{300^{o}C}$	1.2*10	0^{4}	$S_{298}^{0},$	11.6	
K_0^0	4.8		Дa	32.61	K_{0}^{0}	6.2*10	03	Дж/моль Да	0.25	
$K_{400^{\circ}C}^{0}$	14.2		∠ b*10 ⁻³	376.39	K_{400}^{0}	3.6*10	0^{3}	$\Delta b*10^{-3}$	11.6	
$K^{0}_{450^{\circ}C}$	43.1		⊿c*10 ⁻⁶	22.5	$K^{0}_{450^{\circ}C}$	2.3*10	03	⊿c*10 ⁻⁶	22.51	
$K_{500^{o}C}^{0}$	132.0		⊿c'*10 ⁵	-	$K_{500^{o}C}^{0}$	$1.5*10^{3}$		⊿c'*10 ⁵	-	
C	$L_5H_{10} + CH_3$	HC	$\leftarrow C_6H_{12}+H$	I ₂ O	$C_6H_{12^+}$ $CH_3OCH_3 \Longrightarrow C_7H_{14^+}$ CH_3OH					
<i>w</i> 0	$\tilde{p}_{C6H12}\tilde{p}_{H20}$)	ΔH_{298}^0 ,	-61.59	$K^0_{t0c} = \frac{\tilde{p}_{C7H14}\tilde{p}_{CH3OH}}{\tilde{p}_{CH3OH}}$			ΔH_{200}^0	37.6	
$ht^{o}C^{-}$	$K_{t^o C}^{o} = \frac{1}{\tilde{p}_{C5H10}\tilde{p}_{CH3OH}}$		кДж/моль		$\Lambda_{t^o C} - \frac{\tilde{p}_{Ce}}{\tilde{p}_{Ce}}$	5H12 <i>P</i> CH30	СНз	кДж/моль		
$K_{250^{o}c}^{0}$	$\tilde{p}_{C5H10}\tilde{p}_{CH3C}$ $2.1*10^{1}$	он .7	кДж/моль		$\frac{K_t^o C}{K_{250^o C}^0} - \frac{\tilde{p}_{Ce}}{\tilde{p}_{Ce}}$	^{5н12} рснзоо 3.497	снз 7	кДж/моль		
$ \begin{array}{c} K_{t^{0}c^{-}} \\ K_{250^{0}c}^{0} \\ K_{200^{0}c}^{0} \\ \end{array} $	$\hat{p}_{C5H10}\hat{p}_{CH3C}$ $2.1*10^{10}$ $6.4*10^{10}$	он 7 .6	кДж/моль S ⁰ ₂₉₈ , Дж/моль	212.32	$K_t^0 c - \frac{\tilde{p}_{ce}}{\tilde{p}_{ce}}$ $K_{250^0 c}^0$ $K_{200^0 c}^0$	5.080	снз 7)	кДж/моль	11.7	
$ \frac{K_{250^{o}c}^{0}}{K_{300^{o}c}^{0}} $		он .7 .6	кДж/моль S ⁰ ₂₉₈ , Дж/моль	212.32		5.080	снз 7)	кДж/моль <i>S</i> ⁰ ₂₉₈ , Дж/моль	11.7	
$ \begin{array}{c} K_{250^{o}c}^{0} \\ K_{300^{o}c}^{0} \\ \hline K_{350^{o}c}^{0} \\ \hline \kappa_{0}^{0} \\ \hline \kappa_{0}^{0} \\ \hline \end{array} $		0H .7 .6 .6	кДж/моль <i>S</i> ⁰ ₂₉₈ , Дж/моль <u><i>A</i></u> а	212.32 15.87	$ \begin{array}{r} K_{t}^{o}_{C} - \frac{1}{\tilde{p}_{Ce}} \\ K_{250}^{o}_{C} \\ K_{300}^{o}_{C} \\ K_{350}^{o}_{C} \\ K_{0}^{0} \\ K_$	ын12 ^р снзоо 3.497 5.080 7.585	снз 7) 5	кДж/моль <i>S</i> ⁰ ₂₉₈ , Дж/моль <u></u> <i>Δ</i> а	11.7 0.27	
$ \begin{array}{c} K_{250^{o}c} \\ \overline{K_{300^{o}c}^{0}} \\ \overline{K_{350^{o}c}^{0}} \\ \overline{K_{400^{o}c}^{0}} \\ \overline{K_{000^{o}c}^{0}} \\ \overline{K_{000^{o}c}^{0}} \\ \end{array} $	<i>рс</i> 5 <i>н</i> 10 <i>рсн</i> 30 2.1*10 6.4*10 2.4*10 1.0*10	рн .7 .6 .6 .6 .6 .6	кДж/моль <i>S</i> ⁰ ₂₉₈ , Дж/моль <u><i>A</i></u> а <u><i>A</i></u> b*10 ⁻³	212.32 15.87 -4.2	$ \begin{array}{r} K_{t}^{o} c - \frac{1}{\tilde{p}_{ce}} \\ K_{250}^{o} c \\ K_{300}^{o} c \\ K_{350}^{o} c \\ K_{4000}^{o} c \\ K_{4000}^{o} c \\ W_{0}^{0} \end{array} $	^{5H12} <i>р</i> снзоо 3.497 5.080 7.585 11.64	снз 7) 5 2	кДж/моль <i>S</i> ⁰ ₂₉₈ , Дж/моль <u>Δ</u> а <u>Δ</u> b*10 ⁻³	11.7 0.27 12.63	
$ \begin{array}{c} K_{250^{o}C}^{0} \\ K_{300^{o}C}^{0} \\ \hline K_{350^{o}C}^{0} \\ \hline K_{400^{o}C}^{0} \\ \hline K_{450^{o}C}^{0} \\ \hline \end{array} $	$\begin{array}{c} \tilde{p}_{C5H10}\tilde{p}_{CH30}\\ \hline 2.1^{*10}\\ \hline 6.4^{*10}\\ \hline 2.4^{*10}\\ \hline 1.0^{*10}\\ \hline 5.0^{*10} \end{array}$	рн 7 6 6 6 5	кДж/моль <i>S</i> ⁰ ₂₉₈ , Дж/моль <i>Δ</i> а <i>Δ</i> b*10 ⁻³ <i>Δ</i> c*10 ⁻⁶	212.32 15.87 -4.2 -19.12	$ \begin{array}{r} K_{t}^{o}c - \frac{1}{\tilde{p}_{ce}} \\ K_{250}^{o}c \\ K_{300}^{o}c \\ K_{350}^{o}c \\ K_{400}^{o}c \\ K_{400}^{o}c \\ K_{450}^{o}c \\ $	ын12 ^р снзоо 3.497 5.080 7.585 11.64 18.37	снз 7 0 5 2 8	кДж/моль $S_{298}^{0},$ Дж/моль Δa $\Delta b*10^{-3}$ $\Delta c*10^{-6}$	11.7 0.27 12.63 292.3	
$\begin{array}{c} K_{250^{o}C}^{0} \\ K_{300^{o}C}^{0} \\ \hline K_{350^{o}C}^{0} \\ \hline K_{400^{o}C}^{0} \\ \hline K_{450^{o}C}^{0} \\ \hline K_{500^{o}C}^{0} \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{c} \tilde{p}_{C5H10}\tilde{p}_{CH30}\\ \hline 2.1*10\\ \hline 6.4*10\\ \hline 2.4*10\\ \hline 1.0*10\\ \hline 5.0*10\\ \hline 2.7*10\\ \end{array}$	DH .7 .6 .6 .6 .5 .5	кДж/моль S_{298}^{0} , Дж/моль Δa $\Delta b*10^{-3}$ $\Delta c*10^{-6}$ $\Delta c'*10^{5}$	212.32 15.87 -4.2 -19.12 0.33	$ \begin{array}{r} K_{t}^{o}c - \frac{\tilde{p}_{ce}}{\tilde{p}_{ce}} \\ K_{250}^{o}c \\ K_{300}^{o}c \\ K_{350}^{o}c \\ K_{400}^{o}c \\ K_{450}^{o}c \\ K_{500}^{o}c \\ K_{50}^{o}c \\ $	^{5H12} <i>р</i> снзоо 3.497 5.080 7.585 11.64 18.37 29.84	снз 7) 5 2 8 1	кДж/моль \$S_{298}^0, Дж/моль Да Дь*10 ⁻³ Дс*10 ⁻⁶ Дс'*10 ⁵	11.7 0.27 12.63 292.3	
$ \begin{array}{c} $	$\begin{array}{c} \tilde{p}_{C5H10}\tilde{p}_{CH30}\\ \hline 2.1^{*10}\\ \hline 6.4^{*10}\\ \hline 2.4^{*10}\\ \hline 1.0^{*10}\\ \hline 5.0^{*10}\\ \hline 2.7^{*10}\\ \hline H_{12}^{+} \text{CH}_{3}\text{O} \end{array}$	рн 7 6 6 .6 .5 .5 Н	кДж/моль S_{298}^{0} , Дж/моль Δa $\Delta b*10^{-3}$ $\Delta c*10^{-6}$ $\Delta c'*10^{5}$ $\leftarrow C_7H_{14} + C_7H_{14} $	212.32 15.87 -4.2 -19.12 0.33 H ₂ O	$ \begin{array}{r} K_{t}^{o}c - \frac{1}{\tilde{p}_{ce}} \\ K_{250}^{o}c \\ K_{300}^{o}c \\ K_{350}^{o}c \\ K_{400}^{o}c \\ K_{450}^{o}c \\ K_{500}^{o}c \\ K_{500}^{o}c \\ \end{array} $	^{5H12} <i>р</i> снзоо 3.497 5.080 7.585 11.64 18.37 29.84 С ₂ H ₅	снз 7 0 5 2 8 1	кДж/моль $S_{298}^{0},$ Дж/моль Δa $\Delta b*10^{-3}$ $\Delta c*10^{-6}$ $\Delta c'*10^{5}$	11.7 0.27 12.63 292.3 -	
$ \begin{array}{c} $	$\begin{array}{c} \tilde{p}_{C5H10}\tilde{p}_{CH30}\\ \hline 2.1*10\\ \hline 0.4*10\\ \hline 2.4*10\\ \hline 1.0*10\\ \hline 5.0*10\\ \hline 2.7*10\\ \hline H_{12}+CH_{3}O\end{array}$	рн 7 6 6 .6 .5 .5 Н	кДж/моль S_{298}^{0} , Дж/моль Δa $\Delta b*10^{-3}$ $\Delta c*10^{-6}$ $\Delta c'*10^{5}$ $\leftarrow C_7H_{14} + C_7H_{14}$	212.32 15.87 -4.2 -19.12 0.33 H ₂ O	$ \begin{array}{r} K_{t}^{o}c - \frac{\tilde{p}_{ce}}{\tilde{p}_{ce}} \\ K_{250}^{0}c \\ K_{300}^{0}c \\ K_{350}^{0}c \\ K_{400}^{0}c \\ K_{450}^{0}c \\ K_{500}^{0}c \\ K_{500}^{0}c \\ \end{array} $	5.080 7.585 11.64 18.37 29.84 C ₂ H ₅	снз 7 0 5 2 8 1	кДж/моль $S_{298}^{0},$ Дж/моль Δa $\Delta b*10^{-3}$ $\Delta c*10^{-6}$ $\Delta c'*10^{5}$	11.7 0.27 12.63 292.3 -	
$ \begin{array}{c} $	$\begin{array}{c} \tilde{p}_{C5H10}\tilde{p}_{CH30}\\ \hline 2.1^{*10}\\ \hline 6.4^{*10}\\ \hline 2.4^{*10}\\ \hline 1.0^{*10}\\ \hline 5.0^{*10}\\ \hline 2.7^{*10}\\ \hline H_{12}^{+} \text{CH}_{3}\text{O} \end{array}$	рн 7 6 6 6 6 5 5 5 Н	кДж/моль S_{298}^{0} , Дж/моль Δa $\Delta b*10^{-3}$ $\Delta c*10^{-6}$ $\Delta c'*10^{5}$ $\leftarrow C_7H_{14} +$	212.32 15.87 -4.2 -19.12 0.33 H ₂ O	$ \begin{array}{r} K_{t}^{o}c - \frac{\tilde{p}_{ce}}{\tilde{p}_{ce}} \\ K_{250}^{0}c \\ K_{300}^{0}c \\ K_{350}^{0}c \\ K_{450}^{0}c \\ K_{450}^{0}c \\ K_{500}^{0}c \\ \end{array} $	5.080 7.585 11.64 18.37 29.84 C ₂ H ₅	снз 7 0) 5 2 8 1	$K_{298}^{0}, K_{298}^{0}, J_{298}^{0}, J_$	11.7 0.27 12.63 292.3 -	
$ \begin{array}{c} $	$ \tilde{p}_{C5H10}\tilde{p}_{CH30} \\ 2.1*10 \\ 6.4*10 \\ 2.4*10 \\ 1.0*10 \\ 5.0*10 \\ 2.7*10 \\ H_{12} + CH_{3}O \\ \\ \tilde{p}_{C7H14}\tilde{p}_{H20} $	рн 7 6 6 6 6 6 5 5 7 7 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8	кДж/моль S_{298}^{0} , Дж/моль Δa $\Delta b*10^{-3}$ $\Delta c*10^{-6}$ $\Delta c*10^{5}$ $\leftarrow C_7H_{14} +$	212.32 15.87 -4.2 -19.12 0.33 H ₂ O	$ \begin{array}{c} K_{t}^{o} c - \frac{\tilde{p}_{ce}}{\tilde{p}_{ce}} \\ K_{250}^{o} c \\ K_{300}^{o} c \\ K_{350}^{o} c \\ K_{400}^{o} c \\ K_{400}^{o} c \\ K_{500}^{o} c \\ K_{500}^{o} c \\ \end{array} $	5.080 7.585 11.64 18.37 29.84 С ₂ H ₅	снз 7 0 5 2 8 1	кДж/моль $S_{298}^{0},$ Дж/моль Δa $\Delta b*10^{-3}$ $\Delta c*10^{-6}$ $\Delta c'*10^{5}$ = $C_6H_6 + C_2H$	11.7 0.27 12.63 292.3 - H ₄	
$ \begin{array}{r} K_{t^{0}c}^{0} = \\ K_{250^{0}c}^{0} \\ K_{300^{0}c}^{0} \\ K_{450^{0}c}^{0} \\ K_{450^{0}c}^{0} \\ K_{500^{0}c}^{0} \\ \hline \\ C_{6} \\ \end{array} $	$\frac{\tilde{p}_{C5H10}\tilde{p}_{CH30}}{2.1^{*10}}$ $\frac{2.1^{*10}}{6.4^{*10}}$ $\frac{2.4^{*10}}{1.0^{*10}}$ $\frac{1.0^{*10}}{5.0^{*10}}$ $\frac{1.0^{*10}}{2.7^{*10}}$ $H_{12} + CH_{3}O$ $\frac{\tilde{p}_{C7H14}\tilde{p}_{H20}}{\tilde{p}_{C6H12}\tilde{p}_{CH30}}$	рн 7 6 6 6 6 6 5 5 5 Н	кДж/моль S_{298}^{0} , Дж/моль Δa $\Delta b*10^{-3}$ $\Delta c*10^{-6}$ $\Delta c'*10^{5}$ $\leftarrow C_7H_{14} +$ ΔH_{298}^{0} , кДж/моль	212.32 15.87 -4.2 -19.12 0.33 H ₂ O -187.1	$ \begin{array}{r} K_{t}^{o}c - \frac{\tilde{p}_{ce}}{\tilde{p}_{ce}} \\ K_{250}^{o}c \\ K_{300}^{o}c \\ K_{350}^{o}c \\ K_{450}^{o}c \\ K_{450}^{o}c \\ K_{500}^{o}c \\ \hline K_{500}^{o}c \\ \hline K_{t}^{o}c = \frac{\tilde{t}_{t}^{o}c}{\tilde{t}_{t}^{o}c} \end{array} $	5.080 3.497 5.080 7.585 11.64 18.37 29.84 С ₂ H ₅ <u>5 6 6 6 6 6 6 7 29.84 С₂H₅ 5 6 6 7 29.84 С₂H₅ 5 6 6 7 29.84 С₂H₅ 5 6 7 29.84 С₂H₅ 5 6 7 29.84 С₂H₅ 5 6 7 29.84 С₂H₅ 5 6 7 29.84 С₂H₅ 5 6 6 7 29.84 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 </u>	снз 7 0 5 2 8 1 1	кДж/моль $S_{298}^{0},$ Дж/моль Δa $\Delta b*10^{-3}$ $\Delta c*10^{-6}$ $\Delta c*10^{5}$ = $C_{6}H_{6} + C_{2}H$ $\Delta H_{298}^{0},$ кДж/моль	11.7 0.27 12.63 292.3 - H ₄ 105.6	
$ \begin{array}{r} K_{250^{\circ}c}^{0} \\ K_{300^{\circ}c}^{0} \\ K_{350^{\circ}c}^{0} \\ K_{450^{\circ}c}^{0} \\ K_{500^{\circ}c}^{0} \\ C_{6} \\ K_{250^{\circ}c}^{0} \\ $	$\frac{\tilde{p}_{C5H10}\tilde{p}_{CH3C}}{2.1*10}$ $\frac{2.1*10}{6.4*10}$ $\frac{2.4*10}{1.0*10}$ $\frac{1.0*10}{5.0*10}$ $\frac{2.7*10}{1.2}$ $H_{12} + CH_{3}O$ $\frac{\tilde{p}_{C7H14}\tilde{p}_{H2C}}{3.2*10}$	рн 7 6 6 6 6 6 5 5 5 7 7 Н	кДж/моль S_{298}^{0} , Дж/моль Δa $\Delta b*10^{-3}$ $\Delta c*10^{-6}$ $\Delta c*10^{5}$ $\Delta c^{*10^{5}}$ $\Delta C_{7}H_{14} + \Delta H_{298}^{0}$, кДж/моль	212.32 15.87 -4.2 -19.12 0.33 H ₂ O -187.1	$ \begin{array}{r} K_{t}^{o}c - \frac{\tilde{p}_{ce}}{\tilde{p}_{ce}} \\ K_{250}^{o}c \\ K_{300}^{o}c \\ K_{350}^{o}c \\ K_{400}^{o}c \\ K_{400}^{o}c \\ K_{500}^{o}c \\ \hline K_{500}^{o}c \\ \hline K_{500}^{o}c \\ \hline K_{250}^{o}c \\ \hline K_{250}^{o}c \\ \hline $	5.112 ^{<i>p</i>} CH300 3.497 5.080 7.585 11.64 18.37 29.84 С ₂ H5 С ₂ H5 <u><i>p</i>_{C6H6}<i>p</i>_{C2H5} 5.1*10</u>	$\frac{CH3}{7}$	кДж/моль S_{298}^{0} , Дж/моль Δa $\Delta b*10^{-3}$ $\Delta c*10^{-6}$ $\Delta c'*10^{5}$ = C ₆ H ₆ + C ₂ H ΔH_{298}^{0} , кДж/моль	11.7 0.27 12.63 292.3 - H ₄ 105.6	
$ \begin{array}{c} K_{10}^{0}C \\ $	$\frac{\tilde{p}_{C5H10}\tilde{p}_{CH30}}{2.1*10}$ $\frac{2.1*10}{6.4*10}$ $\frac{2.4*10}{1.0*10}$ $\frac{1.0*10}{5.0*10}$ $\frac{2.7*10}{1.2}$ $H_{12} + CH_{3}O$ $\frac{\tilde{p}_{C7H14}\tilde{p}_{H20}}{3.2*10}$ $8.3*10$	DH 7 6 6 6 5 5 5 H 0 DH 8 6 6	кДж/моль S_{298}^{0} , Дж/моль Δa $\Delta b*10^{-3}$ $\Delta c*10^{-6}$ $\Delta c'*10^{5}$ $\leftarrow C_{7}H_{14} +$ ΔH_{298}^{0} , кДж/моль ΔS_{298}^{0} , Дж/моль	212.32 15.87 -4.2 -19.12 0.33 H ₂ O -187.1 -5.79	$ \begin{array}{r} K_{t}^{o}c - \frac{\tilde{p}_{ce}}{\tilde{p}_{ce}} \\ K_{250}^{o}c \\ K_{300}^{o}c \\ \overline{K_{350}^{o}c} \\ K_{450}^{o}c \\ \overline{K_{450}^{o}c} \\ \overline{K_{500}^{o}c} \\ \overline{K_{500}^{o}c} \\ \overline{K_{500}^{o}c} \\ \overline{K_{250}^{o}c} \\ \overline{K_{300}^{o}c} \\ \overline{K_{300}^{o}c} \\ \overline{K_{300}^{o}c} \\ \overline{K_{300}^{o}c} \\ \overline{K_{300}^{o}c} \\ \overline{K_{300}^{o}c} \\ \overline{K_{3000}^{o}c} \\ \overline{K_{300}^{o}c} \\ \overline{K_{30}^{o}c} \\ $	$\tilde{p}_{C6H6}\tilde{p}_{C2H5}$ $\tilde{p}_{C6H6}\tilde{p}_{C2H5}$ \tilde{p}_{C4} p		кДж/моль $S_{298}^{0},$ Дж/моль Δa $\Delta b*10^{-3}$ $\Delta c*10^{-6}$ $\Delta c^{*10^{5}}$ = $C_{6}H_{6} + C_{2}H$ $\Delta H_{298}^{0},$ кДж/моль $S_{298}^{0},$ Дж/моль	11.7 0.27 12.63 292.3 - H ₄ 105.6 136.13	
$ \begin{array}{c} K_{250^{\circ}C}^{0} \\ K_{300^{\circ}C}^{0} \\ K_{350^{\circ}C}^{0} \\ K_{450^{\circ}C}^{0} \\ K_{450^{\circ}C}^{0} \\ K_{500^{\circ}C}^{0} \\ C_{6} \\ K_{250^{\circ}C}^{0} \\ K_{300^{\circ}C}^{0} \\ K_{300^{\circ}C}^{0} \\ K_{300^{\circ}C}^{0} \\ K_{350^{\circ}C}^{0} \\ K$	$\frac{\tilde{p}_{C5H10}\tilde{p}_{CH30}}{2.1*10}$ $\frac{2.1*10}{6.4*10}$ $\frac{2.4*10}{1.0*10}$ $\frac{1.0*10}{5.0*10}$ $\frac{2.7*10}{1.2}$ $H_{12} + CH_{3}O$ $\frac{\tilde{p}_{C7H14}\tilde{p}_{H20}}{3.2*10}$ $8.3*10$ $\frac{3.9*10}{3.9*10}$	0H 7 6 6 6 6 5 9 0H 0DH 8 6 5	кДж/моль S_{298}^{0} , Дж/моль Δa $\Delta b*10^{-3}$ $\Delta c*10^{-6}$ $\Delta c*10^{-6}$ $\Delta c*10^{5}$ $\Rightarrow C_7H_{14} +$ ΔH_{298}^{0} , кДж/моль ΔS_{298}^{0} , Дж/моль Δa	212.32 15.87 -4.2 -19.12 0.33 H ₂ O -187.1 -5.79 6.104	$ \begin{array}{r} K_{t}^{o}c - \frac{\tilde{p}_{ce}}{\tilde{p}_{ce}} \\ K_{250}^{o}c \\ K_{300}^{o}c \\ K_{350}^{o}c \\ K_{400}^{o}c \\ K_{450}^{o}c \\ K_{500}^{o}c \\ \hline K_{500}^{o}c \\ \hline K_{250}^{o}c \\ K_{300}^{o}c \\ K_{300}^{o}c \\ K_{350}^{o}c \\ K_{350}^{o}$	3.497 3.497 5.080 7.585 11.64 18.37 29.84 C2H5 <u>\$\tilde{P}_{C6H6} \tilde{P}_{C2H5}\$</u> <u>\$\tilde{P}_{C6H5} C2H5\$</u> \$\tilde{S}_{.1*10}\$ \$\tilde{S}_{.6*10}\$	CH_3 7 0 5 2 8 1 1 $\frac{4}{2}$ 0^6 0^6 0^6	кДж/моль $S_{298}^{0},$ Дж/моль Δa $\Delta b*10^{-3}$ $\Delta c*10^{-6}$ $\Delta c'*10^{5}$ $\Delta c'*10^{5}$ $C_{6}H_{6} + C_{2}H$ $\Delta H_{298}^{0},$ кДж/моль $S_{298}^{0},$ Дж/моль Δa	11.7 0.27 12.63 292.3 - H ₄ 105.6 136.13 4.89	
$ \begin{array}{c} K_{10}^{0}C \\ $	$\frac{\tilde{p}_{C5H10}\tilde{p}_{CH30}}{2.1*10}$ $\frac{2.1*10}{6.4*10}$ $\frac{2.4*10}{1.0*10}$ $\frac{2.4*10}{5.0*10}$ $\frac{2.7*10}{1.2}$ $H_{12} + CH_{3}O$ $\frac{\tilde{p}_{C7H14}\tilde{p}_{H20}}{3.2*10}$ $\frac{\tilde{p}_{C6H12}\tilde{p}_{CH30}}{3.2*10}$ $\frac{3.9*10}{2.9*10}$	DH 7 6 6 6 6 5 5 H 0 0 0	кДж/моль S_{298}^{0} , Дж/моль Δa $\Delta b*10^{-3}$ $\Delta c*10^{-6}$ $\Delta c*10^{-6}$ $\Delta c*10^{5}$ $\clubsuit C_7H_{14} +$ ΔH_{298}^{0} , кДж/моль ΔS_{298}^{0} , Дж/моль Δa $\Delta b*10^{-3}$	212.32 15.87 -4.2 -19.12 0.33 H ₂ O -187.1 -5.79 6.104 46.81	$ \begin{array}{r} K_{t}^{0} c - \frac{\tilde{p}_{ce}}{\tilde{p}_{ce}} \\ K_{250}^{0} c \\ K_{300}^{0} c \\ \overline{K_{350}^{0} c} \\ \overline{K_{450}^{0} c} \\ \overline{K_{450}^{0} c} \\ \overline{K_{500}^{0} c} \\ \overline{K_{500}^{0} c} \\ \overline{K_{3500}^{0} c} \\ \overline{K_{3500}^{0} c} \\ \overline{K_{3500}^{0} c} \\ \overline{K_{4000}^{0} c} \\ \overline{K_{4000}^{0} c} \\ \overline{K_{4000}^{0} c} \\ \overline{K_{40000}^{0} c} \\ \overline{K_{4000}^{0} c} \\ \overline{K_{400}^{0} c} \\ $	$\tilde{p}_{C6H6}\tilde{p}_{C2H5}$ $\tilde{p}_{C6} + 6\tilde{p}_{C2H5}$ $\tilde{p}_{C6} + 6\tilde{p}_{C2H5}$ $\tilde{p}_{C6} + 5C2H5$ $\tilde{p}_{C6} + 10C$ $\tilde{p}_{C6} + 10$		кДж/моль $S_{298}^{0},$ Дж/моль Δa $\Delta b*10^{-3}$ $\Delta c*10^{-6}$ $\Delta c*10^{-6}$ $\Delta c'*10^{5}$ = $C_{6}H_{6} + C_{2}H$ $\Delta H_{298}^{0},$ κ Дж/моль $S_{298}^{0},$ Дж/моль Δa $\Delta b*10^{-3}$	11.7 0.27 12.63 292.3 - H ₄ 105.6 136.13 4.89 -37.78	

Выражение	Коэффици	енты	Выраж	сение	Коэффици	Коэффициенты		
константы	уравнения зави	симости	конста	анты	уравнения зави	уравнения зависимости		
равновесия и её	логарифма ко	нстанты	равновес	сия и её	логарифма ко	нстанты		
значения	равновесия реа	акции от	значе	ния	равновесия реа	акции от		
	температу	уры			температу	/ры		
1	2		3					
$K_{500^oc}^0$ 4.6*10	¹² $\Delta c'^* 10^5$	-	$K_{500^{o}C}^{0}$	6.1*10	Δc^{*10^5}	-		
C ₃ H ₇	\sim C ₆ H ₆ + C ₃ I	C_4H_9 $C_6H_6 + C_4H_8$						
~ ~	A 770	056	0 1	\sim	A 110	06		
$K_{t^{o}C}^{0} = \frac{p_{C_{6}H_{6}}p_{C_{3}H}}{\tilde{\pi}}$	$\stackrel{6}{=} \qquad \Delta H_{298}^{\circ},$	950	$K_{t^o}^0 = K_{t^o}^0$	$\tilde{\mathcal{D}}_{CGHSCAHS}$	$\Delta H_{298}^{\circ},$	96		
PC6H5C3H7	КДЖ/МОЛЬ		770	F 0 + 10	КДЖ/МОЛЬ			
$K_{250^{o}C}^{\circ}$ 4.6*10	$\Delta S_{298}^0,$	125.76	$K_{250}^{\circ}C$	5.9*10)°	107.05		
$K_{200^{\circ}c}^{0}$ 4.7*10	⁶ Дж/моль	135.76	$K^{0}_{200^{\circ}C}$	6.2*10	$S_{298}^{6}, \qquad S_{298}^{6},$	137.35		
	6 4 -	0.645	200 C	65410	Дж/моль	16.4		
$K_{350}o_C$ 4.8*10	$\frac{1}{100} \frac{1}{100} \frac{1}$	-0.045	$K_{350}^{o}C$	0.3*10	$\int_{-\infty}^{\infty} \Delta a$	10.4		
$K_{400^{o}C}$ 4.9*10	$\Delta D^{*10^{-5}}$	34.38	$\Lambda_{400} \circ_C$	0.8*10	$D^{*} \Delta D^{*} 10^{-6}$	-102.83		
$K_{450^{o}C}^{\circ}$ 4.91*10	$\int \Delta c^* 10^{\circ}$	36.39	$K_{450}^{\circ}C$	/.0*10	$\int_{0}^{\infty} \Delta c^{*} 10^{\circ}$	124.61		
$K_{500^{o}C}^{o}$ 4.92*1	$\Delta c^{2} \times 10^{3}$	-	$K_{500^{o}C}^{o}$	7.3*10	$\Delta c^{2} \times 10^{3}$	-		
C ₅ H ₁₀		-	C_6H_{12}					
$K_{0,0}^{0} = \frac{\tilde{p}_{\mathrm{II}-C5H10}}{\tilde{p}_{\mathrm{II}-C5H10}}$	$\Delta H_{298}^0,$	-56.4	$K_{t^o}^0$ =	$\tilde{p}_{\mathfrak{l}-C6H12}$	$\Delta H_{298}^0,$	-81.6		
\tilde{p}_{C5H10}	кДж/моль			р _{С6Н12}	кДж/моль			
$K_{250^{o}C}^{0}$ 8.7*10	$S_{298}^{0},$	-53.0	$K_{250^{o}C}^{0}$	7.8*10	-6			
$K^0_{300^oc}$ 1.0*10	₋₃ Дж/моль		$K^0_{300^oC}$	7.5*10	₋₆ S ⁰ ₂₉₈ , Дж/моль	-86.52		
$K^0_{350^oc}$ 1.2*10	-3 ⊿a	-20.89	$K^{0}_{350^{o}c}$	7.1*10	^{−6} ⊿a	-76.4		
$K_{400^{o}c}^{0}$ 1.4*10	-3 $\Delta b*10^{-3}$	121.49	$K_{400^{o}C}^{0}$	6.7*10	$\Delta b*10^{-3}$	165.0		
$K_{450^{\circ}C}^{0}$ 1.6*10	-3 $\Delta c*10^{-6}$	-75.92	$K^{0}_{450^{\circ}C}$	6.4*10	2^{-6} $\Delta c^{*10^{-6}}$	-98.9		
$K_{r,00\%}^{0}$ 1.8*10	-3 Δc^{*10^5}	-	$K_{500}^{0}c$	6.1*10	Δc^{*10^5}	-		
+ CH ₃ 0	+ H ₂ O	+ CH ₃ OCH ₃ + CH ₃ OH						
$K_{t^{o}C}^{0} = \frac{\tilde{p}_{C6H3(CH3)3}\tilde{p}_{I}}{\tilde{p}_{C6H3(CH3)3}\tilde{p}_{I}}$	ΔH_{298}^0 ,	-73.7	$K_{t^o}^0 = \frac{\tilde{p}_c}{\tilde{p}_c}$	6H2(CH3)4 Р́CH3 И2(CH2)2 Р́CH20	ΔH_{298}^0 ,	-14.68		
$K_{2500c}^{p_{C6H4(CH3)2}p_{CH}^{p_{CH3}2}p_{CH}^{p_{CH3}2}$	7 кДж/моль		K ⁰ ₂₅₀ °c	12.73	кДж/моль			
$K^0_{300^oc}$ 2.3*10	$_{6} \qquad \Delta S_{298}^{0}, \\ \Pi_{W}/MOHL}$	-6.13	$K^0_{300^o C}$	12.11	S ⁰ ₂₉₈ , Дж/моль	18.7		
	дл. моль				1 I I	-		
$K^0_{350^oc}$ 6.3*10	5 Δa	-13.9	$K^{0}_{350^{0}C}$	12.94	⊿a	-42.35		
$\begin{array}{c c} K_{350^{o}C}^{0} & 6.3*10\\ \hline K_{400^{o}C}^{0} & 2.1*10 \end{array}$	$\frac{\Delta a}{5} \frac{\Delta a}{\Delta b * 10^{-3}}$	-13.9 89.1	$K^{0}_{350^{o}C}$ $K^{0}_{400^{o}C}$	12.94 12.25	$\frac{\Delta a}{\Delta b^* 10^{-3}}$	-42.35 201.15		

Выра	жение		Коэффицие	нты	Выражение			Коэффициенты		
конс	ганты	ypa	авнения зави	симости	константы уг			уравнения зависимости		
равнове	есия и её	лс	огарифма кон	істанты	равновес	ия и её	ло	огарифма кон	ютанты	
знач	ения	pa	вновесия реа	кции от	значе	ния	pa	вновесия реа	кции от	
			температу	ры				температуры		
	1		2	3						
$K_{500^{o}C}^{0}$	3.2*10	4	⊿c'*10 ⁵	-	$K_{500^{o}C}^{0}$	12.57	7	Δc^{*10^5}	-	
	+ CH3	3OH		+ CH ₃ OCH ₃ + CH ₃ OH				CH₃OH		
$K^0_{t^o C} = rac{\tilde{p}_{C6H2(CH3)4} \tilde{p}_{H2O}}{\tilde{p}_{C6H3(CH3)3} \tilde{p}_{CH3OH}}$			ΔH ⁰ ₂₉₈ , кДж/моль	-40.6	$K^0_{t^o} = \frac{\tilde{p}_c}{\tilde{p}_{c6}}$	с6н(Снз)5 Р́Снзо н2(Снз)4 Р́Снзо	<u>ОН</u> ЭСНЗ	ΔH ⁰ ₂₉₈ , кДж/моль	-11.46	
$K_{250^{o}C}^{0}$	6.9*10	3	1S ⁰		$K^{0}_{250^{o}C}$	1.63				
$K^0_{300^oC}$	3.1*10	3	Дж/моль	-5.0	$K^0_{300^oC}$	1.41		<i>S</i> ⁰ ₂₉₈ , Дж∕моль	12.1	
$K^{0}_{350^{o}C}$	1.6*10	3	⊿a	10.76	$K^{0}_{350^{o}C}$	1.38		⊿a	-27.15	
$K_{400^{o}C}^{0}$	9.2*10	2	⊿ b*10 ⁻³	-1.47	$K_{400^{o}C}^{0}$	1.32		⊿ b*10 ⁻³	156.32	
$K^{0}_{450^{o}C}$	5.7*10	2	⊿c*10 ⁻⁶	-26.74	$K^{0}_{450^{o}C}$	1.08		⊿c*10 ⁻⁶	-144.19	
$K_{500^{o}C}^{0}$	3.7*10	2	⊿c'*10 ⁵	-	$K_{500^{o}C}^{0}$	1.05		⊿c'*10 ⁵	-	
	+ CH	3OH	-	+ H ₂ O		+ CH ₃ O	CH ₃ =		CH ₃ OH	
$K^0_{t^o C} = \frac{\pi}{\tilde{p}_C}$	^{р̃} С6Н(СН3)5 Р̃Н С6Н2(СН3)4 Р̃СН	20 30H	ΔH ⁰ ₂₉₈ , кДж/моль	-261.8	$K^0_t o_{\mathcal{C}} = \frac{\tilde{p}_{C6(CH_3)6} \tilde{p}_{CH_3OH}}{\tilde{p}_{C6H(CH_3)5} \tilde{p}_{CH_3OCH_3}}$			∆ <i>H</i> ⁰ ₂₉₈ , кДж/моль	-102.4	
$K^{0}_{250^{o}C}$	670.26	5	$S_{298}^{0},$	-4.84	$K^{0}_{250^{o}C}$	1.34				
$K^0_{300^oC}$	314.98	3	Дж/моль		$K^0_{300^oC}$	1.26		<i>S</i> ⁰ ₂₉₈ , Дж∕моль	11.8	
$K^{0}_{350^{o}C}$	145.14	ł	⊿a	-14.24	$K^{0}_{350^{o}C}$	1.11		⊿a	-22.11	
$K^{0}_{400^{o}C}$	84.16		⊿ b*10 ⁻³	-1.89	$K_{400^{o}c}^{0}$	1.04		⊿ b*10 ⁻³	127.15	
$K^{0}_{450^{o}C}$	52.12		⊿c*10 ⁻⁶	-15.39	$K^{0}_{450^{o}C}$	0.95		⊿c*10 ⁻⁶	-112.36	
$K^{0}_{500^{o}C}$	24.35		⊿c'*10 ⁵	-	$K_{500^{o}C}^{0}$	0.73		⊿c'*10 ⁵	-	
	+ CH ₃	ОН	-	+ CH ₃ OCH ₃ \leftarrow C ₂ H ₅ + CH ₃ OCH ₃				CH3OH		
$K_{t^{o}c}^{0} = \frac{1}{2}$	<i>р</i> _{C6(CH3)6} р _{H2}	0	ΔH_{298}^0 ,	-15.42	$K_{t^o}^0 = \frac{\tilde{p}_{ce}}{\tilde{r}}$	H5C2H5 PCH3	3 <i>0H</i>	ΔH_{298}^0 ,	-37.16	
K_{area}^0	<u>с6н(снз)5 рсн</u> 13.14	3 <i>0H</i>	кДж/моль		K_{area}^{0}	^{н5снз р} снзо 2.4*1(оснз) ⁴	кДж/моль		
$K_{300^{o}C}^{0}$	$\frac{K_{250^{o}C}^{\circ}}{K_{300^{o}C}^{\circ}} = \frac{13.14}{12.69}$		<i>ΔS</i> ⁰ ₂₉₈ , Дж/моль	11.2	$K_{300^{o}C}^{0}$	1.1*1()4	S ⁰ ₂₉₈ , Дж∕моль	12.49	
$K_{350^{o}c}^{0}$	8.17		⊿a	26.33	$K_{350}^{0} C_{c}$	6.2*10) ³	⊿a	5.1	
K_{400}^{0}	5.36		$\Delta b*10^{-3}$	142.75	$K_{400}^{0} \sigma_{C}$	3.7*10) ³	$\Delta b*10^{-3}$	-6.7	

Выра	жение		Коэффицие	нты	Выраж	сение		Коэффициенты		
конс	танты	ура	авнения зави	симости	конста	анты	ypa	уравнения зависимости		
равнове	есия и её	ЛС	огарифма кон	ютанты	равновес	сия и её	ло	логарифма константы		
знач	нения	pa	вновесия реа	кции от	значе	ния	pa	оавновесия реакции от		
			температу	ры				температуры		
	1		2	3						
$K^{0}_{450^{o}c}$	3.23		⊿c*10 ⁻⁶	-194.76	$K^{0}_{450^{\circ}C}$	2.3*10)3	⊿c*10 ⁻⁶	-2.38	
$K^{0}_{500^{\circ}C}$	1.23		⊿c'*10 ⁵	_	$K_{500^{\circ}C}^{0}$ 1.6*10 ³		⊿c'*10 ⁵	_		
			C_2H_5		C2H	H ₅		C ₃ H ₇		
+ CH ₃ OH			╤ 〔 〕	$+H_2O$		$+ CH_3OC$	$H_3 =$	→] + 0	CH ₃ OH	
$v^0 = \hat{p}$	С6H5C2H5 Р́Н	120	ΔH_{298}^{0} ,	-60.6	$K_{t^{0}c}^{0} = \frac{\tilde{p}_{ce}}{\tilde{p}_{ce}}$	ын5Сзн7 рсна	3 <i>0H</i>	ΔH_{298}^{0} ,	-38.9	
$\Lambda_{t^o C} = \frac{1}{\tilde{p}_c}$	С6Н5СН3 Р́СН	3 <i>0H</i>	кДж/моль		ις _{ĝ_{C6}μ}	15C2H5 P̃CH30	ОСНЗ	кДж/моль		
$K^{0}_{250^{o}C}$	4.8*10	5	1C ⁰		$K^{0}_{250^{o}C}$	461.9)			
V^0	1 5*10	5	ДЗ ₂₉₈ , Лж/мощ	-8.2	ν^0	20.7		S_{298}^{0} ,	13.4	
к _{300°С}	1.5*10	-	дж/моль		л ₃₀₀ °С	39.7		Дж/моль		
$K^{0}_{350^{o}C}$	5.4*10	4	⊿a	9.0	$K^{0}_{350^{o}C}$	2.9		⊿a	-15.0	
$K_{400^{o}C}^{0}$	2.3*10	4	⊿ b*10 ⁻³	11.8	$K_{400^{o}C}^{0}$	0.2		⊿ b*10 ⁻³	115.6	
$K^{0}_{450^{o}C}$	1.1*10	4	⊿c*10 ⁻⁶	42.9	$K^{0}_{450^{o}C}$	0.01		⊿c*10 ⁻⁶	-2054.7	
$K_{500^{o}C}^{0}$	5.8*10	3	⊿c'*10 ⁵	-	$K_{500^{o}C}^{0}$	0.000	5	⊿c'*10 ⁵	-	
C	C_2H_5		C_3H_7		C ₃ H	I ₇		C_4H_9		
Í	$+ CH_3OI$	H	→ 〔 〕	$+H_2O$	+ $CH_3OCH_3 \implies$ + CH_3OH					
								\checkmark		
170	ที่ระหระวายา ที่น	20	ΛH_{200}^0	-62.7	$K^0_{i0} = \frac{\tilde{p}_{Ce}}{\tilde{p}_{Ce}}$	Н5СЗН7 Р́СН3	30H	ΛH_{200}^0	-38.6	
$K_{t^o}C^{=}_{\tilde{p}}$	с6н5С2н5 <i>р</i> снз	80H	кДж/моль		^π t°C _{ĝC6} P	15C2H5 <i>р</i> ̃CH30	ОСНЗ	кДж/моль		
$K^{0}_{250^{\circ}C}$	7.2*10	5	S_{298}^{0} ,	8.81	$K_{250^{\circ}C}^{0}$	6630.8	30	, , ,		
250 0			Дж/моль		<u>230 c</u>	20540		S_{208}^{0} .	11 7	
$K_{300^{o}C}^{o}$	2.1*10	5			$K_{300^{o}C}^{o}$	2054.9	<i>9</i> 0	Дж/моль	11.7	
$K^{0}_{250^{\circ}C}$	7.6*10	4	⊿a	14.36	$K^{0}_{250^{9}C}$	695.7	3	⊿a	3.15	
$K_{400^{\circ}C}^{0}$	3.2*10	4	⊿ b*10 ⁻³	-11.52	K_{400}^{0}	252.1	4	⊿ b*10 ⁻³	-198.1	
$K^{0}_{450^{\circ}C}$	1.5*10	4	⊿c*10 ⁻⁶	-17.79	$K_{450^{\circ}C}^{0}$	96.38	3	⊿c*10 ⁻⁶	-23.75	
K^{0}_{500}	7.7*10	3	⊿c'*10 ⁵	-	K_{500}^{0}	38.43	3	⊿c'*10 ⁵	-	
<u> </u>	C_3H_7		C_4H_9		CU CU				CU	
	<				$^{3}CH_{2}^{\prime\prime}C$	H_3^+	$\rangle =$		CH_2	
		I I		$+ H_2O$					5 - 5	
				11120						
K_{0}^{0}	<i>р</i> с6н5сзн7 р́н:	20	ΔH_{200}^0	-62.4	$k^0 - k$	^õ С6 <u>Н</u> 6 ${{\tilde{p}}^{3}}_{C3H}$	3	ΔH_{200}^0	-166.71	
$t^{o}C^{-}\tilde{p}$	С6H5C2H5 Р́СН:	он	298, кДж/моль		$ht^{o}C^{-}\hat{p}$	С6H12 \tilde{p}^{3}_{C3H}	6	кДж/моль		
$K_{250^{o}C}^{0}$	5.6*10	5	,,		$K_{250^{o}C}^{0}$	1.74*10) ¹⁹	,,		
K^0	1 6*10	5	$\Delta S_{298}^{0},$	-10.16	K_{0}^{0}	6 28*10) ¹⁷	S_{298}^{0} ,	48 9	
**300 ⁰ C	1.0 10	4	Дж/моль		**300 ⁰ C	5.25 10	· · · ·	Дж/моль	10.7	
$K_{350^{o}C}^{0}$	5.9*10	4	⊿a	10.8	$K_{350^{o}C}^{0}$	3.86*10) ¹⁶	⊿a	-1.54	
$K^{0}_{400^{o}C}$	2.4*10	4	⊿ b*10 ⁻³	-1.48	$K^{0}_{400^{o}C}$	3.57*10) ¹⁵	⊿ b*10 ⁻³	48.46	
$K^{0}_{450^{o}c}$	1.1*10	4	⊿c*10 ⁻⁶	-26.7	$K^{0}_{450^{o}c}$	4.59*10) ¹⁴	⊿c*10 ⁻⁶	-80.51	

Выра	жение		Коэффицие	Выражение			Коэффициенты			
конс	танты	ура	авнения зави	симости	конста	анты	ура	уравнения зависимости		
равнове	есия и её	ЛС	огарифма кон	істанты	равновес	ия и её	лс	огарифма кон	істанты	
знач	ения	pa	вновесия реа	кции от	значения р		pa	равновесия реакции от		
			температу	ры				температуры		
	1		2		3			-		
$K_{500^{o}C}^{0}$	5.9*10	3	Δc^{*10^5}	-	$K_{500^{o}C}^{0}$	7.65*10)13	Δc^{*10^5}	-	
³ CH ₂ ["] CH	CH ₂ +	$\rangle =$	+ ³ CH	3CH3OH +			$+3CH_4 + 3H_2O$			
$K_{t^o C}^0 =$	$K^{0}_{t^{o}C} = \frac{\tilde{p}_{C6H6} \tilde{p}^{3}_{C4H10}}{\tilde{p}_{C6H12} \tilde{p}^{3}_{C4H8}}$		ΔH ⁰ ₂₉₈ , кДж/моль	-171.99	$K_{t^o}^0 = \frac{\tilde{p}_{C6}}{\tilde{p}_C}$	<u>н6 </u>	<u>H2O</u> ЭН	ΔH ⁰ ₂₉₈ , кДж/моль	-140,91	
$K^0_{250^oC}$	2.38*10	16	ΛS_{000}^{0}	-15 48	$K^{0}_{250^{o}C}$	4,05*10) ⁻²⁵			
$K^0_{300^oC}$	7.51*10	14	Дж/моль	-15.40	$K^0_{300^oC}$	2,75*10) -26	<i>S</i> ⁰ ₂₉₈ , Дж∕моль	-740,97	
$K^{0}_{350^{o}C}$	4.09*10	13	⊿a	20.9	$K^{0}_{350^{o}C}$	4,88*10)-27	⊿a	117,74	
$K_{400^{o}C}^{0}$	3.42*10	12	⊿ b*10 ⁻³	-63.17	$K_{400^{o}C}^{0}$	4,20*10)-28	⊿ b*10 ⁻³	-258.14	
$K^{0}_{450^{o}C}$	4.00*10	11	⊿c*10 ⁻⁶	24.7	$K^{0}_{450^{o}C}$	7.96*10) ⁻²⁹	⊿c*10 ⁻⁶	100.96	
$K_{500^{o}C}^{0}$	6.13*10	10	⊿c'*10 ⁵	-	$K_{500^{\circ}C}^{0}$	1.85*10)-29	Δc^{*10^5}	0.33	
$3CH_3OCH_3 + 2 \qquad \qquad$				$CH_4 + 3H_2O$	CH ₃				^с Н 2С	
								+ 20	-114 + 2C	
$K_{t^o}^0 = \frac{\tilde{p}_i}{2}$	<u>С6Н6 ^{р̃3}СН4р̃³</u> Р̃С6Н12 р̃ ³ СН3(<u>H2O</u> DH	<u>ΔH⁰</u> кЛж/моць	-201.24	$\frac{2}{K_{t^o}^0 c} = \frac{i}{2}$	^ў С10Н8 ^{ў²} СН. ў ² С6Н5СН3	4	+ 2 C	-98.74	
$K_{t^{o}c}^{0} = \frac{\tilde{\mu}_{c}}{K_{250^{o}c}^{0}}$	_{С6Н6}	<u>H20</u> 0H -54	<u>Δ</u> H ⁰ ₂₉₈ , кДж/моль S ⁰ ₂₉₈ ,	-201.24 -1410.72	$\frac{2}{K_{t^o}^0 c} = \frac{1}{K_{2500}^0 c}$	⁵ с _{10H8} ^{p²} сн. ^{p²} с6н5СН3 1.18*1($\frac{4}{4}$	+ 2 С 	-98.74	
	<u>сене [°]сн4 [°]сн4 [°]сн4 [°]сн30 [°]сен12 [°]сн30 4.63*10⁻ 9.22*10⁻</u>	<u>H20</u> DH 54	ΔH ⁰ ₂₉₈ , кДж/моль S ⁰ ₂₉₈ , Дж/моль	-201.24	$ \begin{array}{c} 2 \\ K_{t^{0}C}^{0} = \frac{1}{2} \\ K_{250^{0}C}^{0} \\ K_{300^{0}C}^{0} \end{array} $	⁵ с10H8 ^{ў²} СН. ^{ў²с6H5CH3} 1.18*1(1.73*1($\frac{4}{14}$	ΔH ⁰ ₂₉₈ , кДж/моль <i>S</i> ⁰ ₂₉₈ , Дж/моль	-98.74 78.34	
$K_{t^{o}C}^{0} = \frac{\tilde{r}_{c}}{K_{250^{o}C}^{0}}$ $K_{300^{o}C}^{0}$ $K_{350^{o}C}^{0}$	<u>сьнь ў³сн4ў³, ўсьн12 ў³сн30 4.63*10 9.22*10 3.39*10</u>	<u>H20</u> 0Н 54 56 57	<u>∆</u> H ⁰ ₂₉₈ , кДж/моль S ⁰ ₂₉₈ , Дж/моль ⊿а	-201.24 -1410.72 188.62	$ \begin{array}{c} 2 \\ K_{t^{0}c}^{0} = \frac{1}{2} \\ K_{250^{0}c}^{0} \\ K_{300^{0}c}^{0} \\ K_{350^{0}c}^{0} \\ \end{array} $	⁵ с10H8 ^{\$\vec{p}^2} CH3 \$\vec{p}^2C6H5CH3 1.18*1(1.73*1(3.46*1($\frac{4}{4}$	<u>ΔH⁰₂₉₈,</u> кДж/моль <u>S⁰₂₉₈,</u> <u>Дж/моль</u> <u>Δ</u> а	-98.74 -98.74 78.34 79.06	
$ \begin{array}{c} K_{t^{o}c}^{0} = \frac{\tilde{r}_{t}}{K_{250^{o}c}} \\ $	<u>с6н6</u> $\tilde{p}^{3}_{CH4} \tilde{p}^{3}_{,}$ $\tilde{p}_{C6H12} \tilde{p}^{3}_{CH30}$ 4.63*10 ⁻ 9.22*10 ⁻ 3.39*10 ⁻ 1.99*10 ⁻	<u>H20</u> 0H 54 55 55 55	ΔH ⁰ ₂₉₈ , кДж/моль S ⁰ ₂₉₈ , Дж/моль Да Δа	-201.24 -1410.72 188.62 -468.9	$ \begin{array}{c} 2 \\ K_{t^{0}C}^{0} = \frac{1}{2} \\ K_{250^{0}C}^{0} \\ K_{300^{0}C}^{0} \\ K_{350^{0}C}^{0} \\ K_{400^{0}C}^{0} \\ \end{array} $	$\tilde{p}_{C10H8} \tilde{p}^2_{CH1} \tilde{p}^2_{CH5} CH3$ 1.18*1(1.73*1(3.46*1(8.74*1($\frac{4}{14}$	ΔH ⁰ ₂₉₈ , кДж/моль S ⁰ ₂₉₈ , Дж/моль Δa Δ b*10 ⁻³	-98.74 -98.74 78.34 79.06 -185.36	
$K_{t^{0}C}^{0} = \frac{\tilde{r}_{c}}{K_{250^{0}C}^{0}}$ $K_{300^{0}C}^{0}$ $K_{350^{0}C}^{0}$ $K_{400^{0}C}^{0}$ $K_{450^{0}C}^{0}$	<u>c6H6</u> $\tilde{p}^{3}_{CH4} \tilde{p}^{3}_{.}$ $\tilde{p}_{C6H12} \tilde{p}^{3}_{CH30}$ <u>4.63*10</u> <u>9.22*10</u> <u>3.39*10</u> <u>1.99*10</u> <u>1.68*10</u>	<u>H20</u> 0H 54 55 55 58 59	ΔH ⁰ ₂₉₈ , кДж/моль S ⁰ ₂₉₈ , Дж/моль Δа Δ b*10 ⁻³ Δc*10 ⁻⁶	-201.24 -1410.72 188.62 -468.9 183.94	$ \begin{array}{c} 2 \\ K_{t^{0}c}^{0} = \frac{1}{2} \\ K_{250^{0}c}^{0} \\ K_{300^{0}c}^{0} \\ K_{350^{0}c}^{0} \\ K_{400^{0}c}^{0} \\ K_{450^{0}c}^{0} \\ \end{array} $	² C10H8 ^{p²} CH3 ^{p²} C6H5CH3 1.18*1(1.73*1(3.46*1(8.74*1(2.66*1($\frac{4}{2}$	ΔH ⁰ ₂₉₈ , кДж/моль S ⁰ ₂₉₈ , Дж/моль Δa Δ b*10 ⁻³ Δc*10 ⁻⁶	-98.74 -98.74 78.34 79.06 -185.36 90.79	
$K_{t^{0}c}^{0} = \frac{\tilde{r}_{t^{0}c}}{K_{250^{0}c}^{0}}$ $K_{300^{0}c}^{0}$ $K_{350^{0}c}^{0}$ $K_{400^{0}c}^{0}$ $K_{450^{0}c}^{0}$ $K_{500^{0}c}^{0}$	$ \begin{array}{r} \hline c_{6H6} \bar{p}^{3}{}_{CH4} \bar{p}^{3}{}_{,} \\ \bar{p}_{C6H12} \bar{p}^{3}{}_{CH30} \\ \hline 4.63^{*10^{-1}} \\ 9.22^{*10^{-1}} \\ 3.39^{*10^{-1}} \\ 1.99^{*10^{-1}} \\ 1.68^{*10^{-1}} \\ 1.90^{*10^{-1}} \\ 1.90^{*10^{-1}} \\ \end{array} $	<u>H20</u> 0H 554 556 557 558 59 60	$\Delta H_{298}^{0},$ кДж/моль $S_{298}^{0},$ Дж/моль Δa $\Delta b*10^{-3}$ $\Delta c*10^{-6}$ $\Delta c'*10^{5}$	-201.24 -1410.72 188.62 -468.9 183.94 0.33	$ \begin{array}{c c} 2 \\ K_{t^{0}C}^{0} = \frac{1}{2} \\ K_{250^{0}C}^{0} \\ K_{300^{0}C}^{0} \\ K_{350^{0}C}^{0} \\ K_{400^{0}C}^{0} \\ K_{450^{0}C}^{0} \\ K_{500^{0}C}^{0} \\ \end{array} $	$\tilde{p}_{C10H8} \tilde{p}^2 _{CH} \tilde{p}^2 _{CH5CH3}$ 1.18*1(1.73*1(3.46*1(8.74*1(2.66*1(9.40*1($\frac{4}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}$	$\Delta H_{298}^{0},$ кДж/моль $S_{298}^{0},$ Дж/моль Δa $\Delta b*10^{-3}$ $\Delta c*10^{-6}$ $\Delta c'*10^{5}$	-98.74 -98.74 78.34 79.06 -185.36 90.79 -8.54	
$ \begin{array}{c} K_{t^{o}c}^{0} = \frac{\tilde{F}_{t}}{\tilde{F}_{t}} \\ K_{250^{o}c}^{0} \\ K_{300^{o}c}^{0} \\ K_{350^{o}c}^{0} \\ K_{400^{o}c}^{0} \\ K_{450^{o}c}^{0} \\ K_{500^{o}c}^{0} \\ \hline K_{500^{o}c}^{0} \\ \hline C $	$\frac{C_{6H6} \tilde{p}^{3}_{CH4} \tilde{p}^{3}_{}}{\tilde{p}_{C6H12} \tilde{p}^{3}_{CH33}}}{4.63^{*10^{-1}}}$ $\frac{9.22^{*10^{-1}}}{3.39^{*10^{-1}}}$ $\frac{1.99^{*10^{-1}}}{1.68^{*10^{-1}}}$ $\frac{1.90^{*10^{-1}}}{1.90^{*10^{-1}}}$ $+ CH_{3}OR$	H20 0H 554 556 557 558 59 60 H	$\Delta H_{298}^{0},$ кДж/моль $S_{298}^{0},$ Дж/моль Δa $\Delta b*10^{-3}$ $\Delta c*10^{-6}$ $\Delta c*10^{5}$ $C_{4}H_{9}$	-201.24 -1410.72 188.62 -468.9 183.94 0.33 + H ₂ O	$ \begin{array}{c} 2 \\ K_{t^{0}c}^{0} = \frac{1}{2} \\ K_{250^{0}c}^{0} \\ K_{300^{0}c}^{0} \\ K_{350^{0}c}^{0} \\ K_{450^{0}c}^{0} \\ K_{450^{0}c}^{0} \\ K_{450^{0}c}^{0} \\ K_{500^{0}c}^{0} \\ \end{array} $	$\frac{\tilde{p}_{C10H8} \tilde{p}^2_{CH1}}{\tilde{p}^2_{C6H5CH3}}$ 1.18*1(1.73*1(3.46*1(8.74*1(2.66*1(9.40*1(H ₃ +	$\frac{4}{2}$ $\frac{4}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}$	ΔH_{298}^0 , кДж/моль S_{298}^0 , Дж/моль Δa $\Delta b*10^{-3}$ $\Delta c*10^{-6}$ $\Delta c'*10^5$ \rightarrow $+ \frac{3}{6}$	-98.74 -98.74 78.34 79.06 -185.36 90.79 -8.54 CH ₂ CH ₂ CH ₃ CH ₃	
$K_{t^{0}c}^{0} = \frac{\tilde{r}_{t^{0}c}}{K_{250^{0}c}^{0}}$ $K_{300^{0}c}^{0}$ $K_{350^{0}c}^{0}$ $K_{400^{0}c}^{0}$ $K_{500^{0}c}^{0}$ $K_{500^{0}c}^{0}$ $K_{500^{0}c}^{0}$	$\frac{c_{6H6} \tilde{p}^{3}_{CH4} \tilde{p}^{3}_{}}{\tilde{p}_{C6H12} \tilde{p}^{3}_{CH30}}{4.63^{*}10^{-}}$ $\frac{9.22^{*}10^{-}}{3.39^{*}10^{-}}$ $\frac{1.99^{*}10^{-}}{1.68^{*}10^{-}}$ $\frac{1.90^{*}10^{-}}{1.90^{*}10^{-}}$ $\frac{1.90^{*}10^{-}}{5^{3}H7}$ $+ CH_{3}OI$ $\frac{\tilde{p}_{C6H5C3H7} \tilde{p}_{H}}{6}$	H20 0H 554 557 558 559 60 H =	$\Delta H_{298}^{0},$ <u>к</u> Дж/моль $S_{298}^{0},$ Дж/моль Δa $\Delta b*10^{-3}$ $\Delta c*10^{-6}$ $\Delta c*10^{5}$ $C_{4}H_{9}$ $\Delta H_{298}^{0},$	-201.24 -1410.72 188.62 -468.9 183.94 0.33 + H ₂ O -62.4	$ \begin{array}{c} 2 \\ K_{t^{0}c}^{0} = \frac{1}{2} \\ K_{250^{0}c}^{0} \\ K_{300^{0}c}^{0} \\ K_{350^{0}c}^{0} \\ K_{400^{0}c}^{0} \\ K_{400^{0}c}^{0} \\ K_{500^{0}c}^{0} \\ K_{500^{0}c}^{0} \\ \end{array} $	$\frac{\tilde{p}_{C10H8} \tilde{p}^{2}_{CH}}{\tilde{p}^{2}_{C6H5CH3}}$ $\frac{1.18*10}{1.73*10}$ $\frac{3.46*10}{3.46*10}$ $\frac{3.46*10}{9.40*10}$ $\frac{9.40*10}{H_{3}}$ $\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{4}{2}$	ΔH_{298}^0 , кДж/моль ΔB^{0}_{298} , Дж/моль Δa $\Delta b*10^{-3}$ $\Delta c*10^{-6}$ $\Delta c*10^{5}$ $\Delta c^{*1}0^{5}$ ΔH_{298}^0 ,	-98.74 -98.74 78.34 79.06 -185.36 90.79 -8.54 CH ₂ CH ₃ CH ₂ CH ₃ CH ₃	
$K_{t^{o}c}^{0} = \frac{\tilde{r}_{t^{o}c}}{K_{250^{o}c}^{0}}$ $K_{300^{o}c}^{0}$ $K_{300^{o}c}^{0}$ $K_{400^{o}c}^{0}$ $K_{450^{o}c}^{0}$ $K_{500^{o}c}^{0}$ $K_{500^{o}c}^{0}$ $K_{500^{o}c}^{0}$ $K_{500^{o}c}^{0}$	$\frac{C_{6H6} \tilde{p}^{3} C_{H4} \tilde{p}^{3}}{4.63^{*}10^{-7}}$ $\frac{4.63^{*}10^{-7}}{9.22^{*}10^{-7}}$ $\frac{9.22^{*}10^{-7}}{3.39^{*}10^{-7}}$ $\frac{1.99^{*}10^{-7}}{1.68^{*}10^{-7}}$ $\frac{1.90^{*}10^{-7}}{1.68^{*}10^{-7}}$ $\frac{1.90^{*}10^{-7}}{2_{3}H_{7}}$ $+ CH_{3}OH$ $\frac{\tilde{p}_{C6H5C3H7} \tilde{p}_{H7}}{C_{6H5C2H5} \tilde{p}_{CH7}}$	H20 DH 54 55 55 558 59 60 H = 1 20 30H 5	$\Delta H_{298}^{0},$ кДж/моль $S_{298}^{0},$ Дж/моль Δa $\Delta b*10^{-3}$ $\Delta c*10^{-6}$ $\Delta c*10^{5}$ $C_{4}H_{9}$ $\Delta H_{298}^{0},$ кДж/моль	-201.24 -1410.72 188.62 -468.9 183.94 0.33 + H ₂ O -62.4	$ \begin{array}{c} 2 \\ K_{t^{0}c}^{0} = \frac{1}{2} \\ K_{250^{0}c}^{0} \\ K_{300^{0}c}^{0} \\ K_{300^{0}c}^{0} \\ K_{400^{0}c}^{0} \\ K_{400^{0}c}$	$\frac{\bar{p}_{C10H8} \bar{p}^2_{CH1}}{\bar{p}^2_{C6H5CH3}}$ $1.18*1($ $1.73*1($ $3.46*1($ $8.74*1($ $2.66*1($ $9.40*1($ $H_3^+ \qquad \qquad$	$\frac{4}{10}$	$\Delta H_{298}^{0},$ кДж/моль $S_{298}^{0},$ Дж/моль Δa $\Delta b*10^{-3}$ $\Delta c*10^{-6}$ $\Delta c*10^{5}$ $\Delta c*10^{5}$ $\Delta c^{*} + \frac{3}{6}$	-98.74 -98.74 78.34 79.06 -185.36 90.79 -8.54 CH ₂ CH ₃ CH ₃ -166.71	
$K_{t^{o}c}^{0} = \frac{\tilde{r}_{t}}{K_{250^{o}c}^{0}}$ $K_{300^{o}c}^{0}$ $K_{350^{o}c}^{0}$ $K_{400^{o}c}^{0}$ $K_{450^{o}c}^{0}$ $K_{500^{o}c}^{0}$ $K_{t^{o}c}^{0} = \frac{1}{\tilde{r}_{t}}$ $K_{250^{o}c}^{0}$ $K_{300^{o}c}^{0}$	$ \frac{26H6}{p^{3}} \frac{p^{3}}{CH4} \frac{p^{3}}{p^{3}} \frac{p^{3}}{CH30} \frac{p^{3}}{2H30} \frac{p^{3}}{2H30} \frac{p^{3}}{2H30} \frac{p^{3}}{2H30} \frac{p^{3}}{1.99*10} \frac{p^{3}}{1.69*10} \frac{p^{3}}{1.99*10} \frac{p^{3}}{1.68*10} \frac{p^{3}}{2H7} + CH_{3}OP \frac{p^{3}}{2H7} p^{3$	$\frac{H_{20}}{5H}$ 556 557 558 59 60 H $\frac{20}{30H}$ 5 5	$\Delta H_{298}^{0},$ кДж/моль $S_{298}^{0},$ Дж/моль Δa $\Delta b*10^{-3}$ $\Delta c*10^{-6}$ $\Delta c*10^{-6}$ $\Delta c*10^{5}$ $C_{4}H_{9}$ $\Delta H_{298}^{0},$ кДж/моль $\Delta S_{298}^{0},$ Дж/моль	-201.24 -1410.72 188.62 -468.9 183.94 0.33 +H2O -62.4 -10.16	$ \begin{array}{c} 2 \\ K_{t^{0}c}^{0} = \frac{1}{2} \\ K_{250^{0}c}^{0} \\ K_{300^{0}c}^{0} \\ K_{300^{0}c}^{0} \\ K_{400^{0}c}^{0} \\ K_{450^{0}c}^{0} \\ K_{450^{0}c}^{0} \\ K_{500^{0}c}^{0} \\ K_{10}^{0} \\ K_{250^{0}c}^{0} \\ K_{300^{0}c}^{0} \\ K_{300^{0}c}^{0} \\ \end{array} $	$\tilde{p}_{C10H8} \tilde{p}^2_{CH1} \tilde{p}^2_{C6H5}CH3$ 1.18*1(1.73*1(3.46*1(8.74*1(2.66*1(9.40*1(H ₃ ⁺ $\tilde{p}_{C6H12} \tilde{p}^3_{C3H1} \tilde{p}^3_{C3H1}$ 1.74*1(6.28*1($\frac{4}{14}$ $\frac{1}{14}$	ΔH_{298}^{0} , кДж/моль S_{298}^{0} , Дж/моль Δa $\Delta b*10^{-3}$ $\Delta c*10^{-6}$ $\Delta c*10^{-6}$ $\Delta c'*10^{5}$ $\Delta c'*10^{5}$ ΔL^{298} , кДж/моль S_{298}^{0} , Дж/моль	-98.74 -98.74 78.34 79.06 -185.36 90.79 -8.54 CH ₂ CH ₃ CH ₃ -166.71 48.9	
$K_{t^{o}c}^{0} = \frac{\tilde{p}_{t^{o}c}}{K_{250^{o}c}^{0}}$ $K_{300^{o}c}^{0}$ $K_{400^{o}c}^{0}$ $K_{400^{o}c}^{0}$ $K_{500^{o}c}^{0}$ $K_{500^{o}c}^{0}$ $K_{500^{o}c}^{0}$ $K_{250^{o}c}^{0}$ $K_{300^{o}c}^{0}$ $K_{350^{o}c}^{0}$	$\frac{c_{6H6} \tilde{p}^{3}_{CH4} \tilde{p}^{3}_{}}{\tilde{p}_{C6H12} \tilde{p}^{3}_{CH30}}{4.63^{*10^{-1}}}$ $\frac{9.22^{*10^{-1}}}{3.39^{*10^{-1}}}$ $\frac{9.22^{*10^{-1}}}{1.99^{*10^{-1}}}$ $\frac{1.99^{*10^{-1}}}{1.68^{*10^{-1}}}$ $\frac{1.90^{*10^{-1}}}{1.90^{*10^{-1}}}$ $\frac{\tilde{p}_{C6H5C3H7} \tilde{p}_{H}}{C_{6H5C2H5} \tilde{p}_{CH3}}$ $\frac{\tilde{p}_{C6H5C2H5} \tilde{p}_{CH3}}{5.6^{*10}}$ $\frac{1.6^{*100}}{5.9^{*100}}$	$\frac{H_{20}}{5H}$ 554 558 559 60 H 20 30H 5 5 5 4 4	$\Delta H_{298}^{0},$ кДж/моль $S_{298}^{0},$ Дж/моль Δa $\Delta b*10^{-3}$ $\Delta c*10^{-6}$ $\Delta c*10^{5}$ $C_{4}H_{9}$ $C_{4}H_{9}$ $\Delta H_{298}^{0},$ кДж/моль $\Delta S_{298}^{0},$ Дж/моль Δa	-201.24 -1410.72 188.62 -468.9 183.94 0.33 +H2O -62.4 -10.16 10.8	$ \begin{array}{c c} 2 \\ K_{t^{0}c}^{0} = \frac{1}{2} \\ K_{250^{0}c}^{0} \\ K_{300^{0}c}^{0} \\ K_{400^{0}c}^{0} \\ K_{400^{0}c}^{0} \\ K_{400^{0}c}^{0} \\ K_{500^{0}c}^{0} \\ K_{500^{0}c}^{0} \\ K_{500^{0}c}^{0} \\ K_{250^{0}c}^{0} \\ K_{300^{0}c}^{0} \\ K_{350^{0}c}^{0} \\ \end{array} $	$\frac{5}{2^{C_{10}H8}} \frac{\vec{p}^{2}}{c_{H}} \frac{\vec{p}^{2}}$	$\frac{4}{2}$ $\frac{4}{2}$ $\frac{14}{2}$	ΔH_{298}^{0} , кДж/моль S_{298}^{0} , Дж/моль Δa $\Delta b*10^{-3}$ $\Delta c*10^{-6}$ $\Delta c*10^{5}$ $\Delta c^{*10^{5}}$ ΔH_{298}^{0} , кДж/моль S_{298}^{0} , Дж/моль Δa	-98.74 -98.74 78.34 79.06 -185.36 90.79 -8.54 CH_{2} CH_{3} CH_{3} CH_{3} -166.71 48.9 -1.54	
$K_{t^{o}c}^{0} = \frac{\tilde{p}_{t}}{K_{250^{o}c}^{0}}$ $K_{300^{o}c}^{0}$ $K_{350^{o}c}^{0}$ $K_{400^{o}c}^{0}$ $K_{450^{o}c}^{0}$ $K_{500^{o}c}^{0}$ $K_{500^{o}c}^{0}$ $K_{500^{o}c}^{0}$ $K_{250^{o}c}^{0}$ $K_{300^{o}c}^{0}$ $K_{350^{o}c}^{0}$ $K_{400^{o}c}^{0}$	$\frac{c_{6H6} \tilde{p}^{3} c_{H4} \tilde{p}^{3}}{\tilde{p}_{C6H12} \tilde{p}^{3} c_{H3} \tilde{q}}{4.63^{*}10^{-}}$ $\frac{9.22^{*}10^{-}}{3.39^{*}10^{-}}$ $\frac{9.22^{*}10^{-}}{1.99^{*}10^{-}}$ $\frac{1.99^{*}10^{-}}{1.68^{*}10^{-}}$ $\frac{1.90^{*}10^{-}}{2^{3}H7}$ $+ CH_{3}O!$ $\frac{\tilde{p}_{C6H5C3H7} \tilde{p}_{H}}{C_{6H5C2H5} \tilde{p}_{CH3}}$ $\frac{\tilde{p}_{C6H5C2H5} \tilde{p}_{CH3}}{5.6^{*}10}$ $\frac{1.6^{*}100}{2.4^{*}10}$	$\frac{H20}{0H} = \frac{1}{54}$ 56 57 58 59 60 H = $\frac{20}{30H}$ 5 5 5 4 4 4	$\Delta H_{298}^{0},$ кДж/моль $S_{298}^{0},$ Дж/моль Δa $\Delta b*10^{-3}$ $\Delta c*10^{-6}$ $\Delta b*10^{-3}$	-201.24 -1410.72 -188.62 -468.9 183.94 0.33 + H ₂ O -62.4 -10.16 10.8 -1.48	$ \begin{array}{c} 2 \\ K_{t^{0}c}^{0} = \frac{1}{2} \\ K_{250^{0}c}^{0} \\ K_{300^{0}c}^{0} \\ K_{300^{0}c}^{0} \\ K_{400^{0}c}^{0} \\ K_{450^{0}c}^{0} \\ K_{450^{0}c}^{0} \\ K_{500^{0}c}^{0} \\ K_{250^{0}c}^{0} \\ K_{300^{0}c}^{0} \\ K_{350^{0}c}^{0} \\ K_{400^{0}c}^{0} \\ K_{400^{0}c}^{0} \\ \end{array} $	$\tilde{p}_{C10H8} \tilde{p}^2_{CH1} \tilde{p}^2_{C6H5} CH3$ 1.18*1(1.73*1(3.46*1(8.74*1(2.66*1(9.40*1(H ₃ ⁺ $\tilde{p}_{C6H12} \tilde{p}_{C3H1}^3 C_{3H1}$ 1.74*1(6.28*1(3.86*1(3.57*1(3.57*1($\frac{4}{10}$ $\frac{4}{10}$ $\frac{1}{10}$	ΔH_{298}^{0} , кДж/моль S_{298}^{0} , Дж/моль Δa $\Delta b*10^{-3}$ $\Delta c*10^{-6}$ $\Delta b*10^{-3}$	-98.74 -98.74 78.34 79.06 -185.36 90.79 -8.54 CH_{2} CH_{3} CH_{3} CH_{3} CH_{3} -166.71 48.9 -1.54 48.46	

Выра	жение		Коэффициенты		Выражение			Коэффициенты		
конс	танты	ypa	авнения зави	симости	конста	анты	ypa	уравнения зависимости		
равнов	есия и её	ЛС	огарифма кон	ютанты	равновесия и её			логарифма константы		
знач	нения	pa	вновесия реа	кции от	значения р			равновесия реакции от		
			температу	ры				температуры		
	1		2		3					
$K_{500^{o}C}^{0}$	5.9*10	3	⊿c'*10 ⁵	-	$K_{500^{o}C}^{0}$	7.65*10)13	⊿c'*10 ⁵	-	
$\xrightarrow{3} CH_2 CH_2 + \xrightarrow{CH_2 CH_3} CH_2 CH_2 CH_3$					3 CH ₃ OH +		•	+3C	H ₄ + 3H ₂ O	
$K_{t^o C}^0$ =	<u>рс6н6 р̂³с4н1</u> рс6н12 р̂ ³ с4н	<u>.0</u> 8	ΔH ⁰ ₂₉₈ , кЛж/моль	-171.99	$K^0_{t^o C} = \frac{\tilde{p}_{Ce}}{\tilde{p}_{Ce}}$	<u>5Н6 ^{р̂3}СН4р̂³) С6Н12 ^{р̂3}СН3С</u>	<u>H20</u> DH	$\Delta H^0_{298},$ кДж/моль	-140,91	
$K^{0}_{250^{\circ}C}$	2.38*10	16	4.00	1 7 10	$K^{0}_{250^{\circ}C}$	4,05*10	-25			
$K^0_{300^oC}$	$ 2.38*10^{16} \\ 7.51*10^{14} $		Д3 ₂₉₈ , Дж/моль	-15.48	$K^{0}_{300^{o}C}$	2,75*10	- ²⁶	<i>S</i> ⁰ ₂₉₈ , Дж∕моль	-740,97	
$K^{0}_{350^{o}C}$	4.09*10	13	⊿a	20.9	$K^{0}_{350^{o}C}$	4,88*10) ⁻²⁷	⊿a	117,74	
$K_{400^{o}C}^{0}$	3.42*10	12	⊿ b*10 ⁻³	-63.17	$K_{400^{o}C}^{0}$	4,20*10 ⁻²⁸		⊿ b*10 ⁻³	-258.14	
$K_{450^{o}C}^{0}$	4.00*10	11	⊿c*10 ⁻⁶	24.7	$K^{0}_{450^{o}C}$	7.96*10	- ²⁹	⊿c*10 ⁻⁶	100.96	
$K_{500^{o}C}^{0}$	6.13*10	10	Δc *10 ⁵	-	$K^{0}_{500^{o}C}$	1.85*10 ⁻²⁹		Δc^{*10^5}	0.33	
3CH3OCH	$H_3 + 2$			CH ₄ + 3H ₂ O	2			+20	$CH_4 + 2C$	
$K_{t^o}^0 = \frac{\hat{p}}{2}$	бС6Н6	<u>H20</u> DH	ΔH ⁰ 298, кДж/моль	-201.24	$K_{t^{o}c}^{0} = \frac{\tilde{p}_{c_{10H8}} \tilde{p}^{2}_{c_{H4}}}{\tilde{p}^{2}_{c_{6H5CH3}}}$		<u>4</u>	ΔH ⁰ ₂₉₈ , кДж/моль	-98.74	
$K_{250^{o}C}^{0}$	4.63*10-	54	S_{298}^{0} ,	-1410.72	$K^{0}_{250^{o}C}$	1.18*10) ¹⁴			
$K^0_{300^oC}$	9.22*10 ⁻	56	Дж/моль		$K^0_{300^oC}$	1.73*10) ¹³	S ⁰ ₂₉₈ , Дж/моль	78.34	
$K^{0}_{350^{o}C}$	3.39*10	57	⊿a	188.62	$K^{0}_{350^{o}C}$	3.46*10) ¹²	⊿a	79.06	
$K_{400^{o}C}^{0}$	1.99*10	58	⊿ b*10 ⁻³	-468.9	$K_{400^{o}C}^{0}$	8.74*10)11	⊿ b*10 ⁻³	-185.36	
$K_{450^{o}C}^{0}$	1.68*10	59	⊿c*10 ⁻⁶	183.94	$K_{450^{o}C}^{0}$	2.66*10)11	⊿c*10 ⁻⁶	90.79	
$K_{500^{o}C}^{0}$	1.90*10	60	⊿c'*10 ⁵	0.33	$K_{500^{o}C}^{0}$	9.40*10)10	⊿c'*10 ⁵	-8.54	

На рисунке 7 демонстрируется схема реакций, которые происходят в процессе каталитической конверсии метанола, используя данные из различных литературных источников, а также расчетов термодинамических констант равновесия.



Рисунок 7 - Схема реакций, протекающих в процессе трансформации метанола и диметилового эфира в углеводороды (К – константа равновесия соответствующей реакции, α, β, γ, δ, ε – конверсии соответствующей группы реакций)

Схема реакций конверсии метанола и диметилового эфира включает в себя группы реакций:1-образование и рост углеводородной цепи олефинов, 2 – образование циклических углеводородов, 3 – реакции переноса водорода с образованием соответствующих ароматических соединений и предельных углеводородов, 4 - реакции получения полиметилбензолов, 5 – реакции образования полиароматических соединений, метана и аморфного углерода. Определение равновесных концентраций было осуществлено методом Левенберга-Маркварда путем определения минимума функции 13 с учетом коэффициентов чувствительности в среде Matlab.

$$Y = \sum_{1}^{n} \gamma (K_{n, \text{reop.}} - K_{n, \text{pacy.}})^2$$
(13)

Где $K_{n, \text{ теор.}}$ – теоретическое значение константы равновесия;

К_{п, расч.} –значение константы равновесия, полученное в процессе моделирования;

ү - коэффициент чувствительности.

Рассчитанный равновесный состав смеси продуктов в реакции каталитической конверсии метанола в области температур от 250 до 500°С приведен в таблице 9.

Таблица 9 Рассчитанный равновесный состав смеси продуктов в реакции каталитической конверсии метанола в области температур от 250 до 500°С

Температура, ⁰ С							
		250	300	350	400	450	500
Компонент							
1	2	3	4	5	6	7	8
CH ₃ OCH ₃	ω об. %	0.14	0.05	0	0	0	0
CH ₃ OH	ω об. %	0	0	0	0	0	0
C ₂ H ₄	ω об. %	0	0.012	0.013	0.015	0.021	0.041
C ₃ H ₆	ω об. %	0	0.011	0.014	0.031	0.032	0.057
C ₄ H ₈	ω об. %	0	0.003	0.005	0.0095	0.019	0.021
C5H10	ω об. %	0	0.001	0.0024	0.0033	0.0034	0.0052
C ₆ H ₁₂	ω об. %	0	0.0004	0.0006	0.001	0.0007	0.0015
CH ₄	ω об. %	0.05	0.015	0.024	0.036	0.015	0.004
C ₂ H ₆	ω об. %	0.015	0.022	0.034	0.011	0.017	0.032
C ₃ H ₈	ω об. %	0.13	0.041	0.054	0.071	0.013	0.0095
C ₄ H ₁₀	ω об. %	0.09	0.052	0.032	0.022	0.025	0.025
C5H12	ω об. %	0.06	0.044	0.036	0.024	0.028	0.019
C ₆ H ₁₄	ω об. %	0.02	0.006	0.007	0.0021	0.0014	0.0009
C ₇ H ₁₆	ω об. %	0.0024	0.0031	0.0076	0.0052	0.0047	0.0032
С ₆ Н _{12 ц}	ω об. %	0.001	0.0014	0.0012	0.001	0.006	0.0048
С7Н14 ц	ω об. %	0.001	0.0002	0.00012	0.0001	0.00009	0,00041
C6H6	ω об. %	0.03	0.04	0.045	0.04	0.03	0.015
C6H5CH3	ω об. %	0.004	0.011	0.0258	0.0132	0.011	0.0052
C6H4(CH3)2	ω об. %	0.004	0.083	0.0854	0.0654	0.053	0.0411
C6H3(CH3)3	ω об. %	0.0001	0.051	0.045	0.015	0.015	0.0052
C6H2(CH3)4	ω об. %	0.00001	0.052	0.0032	0.015	0.013	0.014
C6H(CH3)5	ω об. %	0.0001	0.013	0.0156	0.0095	0.0078	0.0031
C6(CH3)6	ω об. %	0.021	0.014	0.026	0.051	0.114	0.148
C6H5C2H5	ω об. %	0.015	0.018	0.03	0.04	0.06	0.04
C6H5C3H7	ω об. %	0.001	0.002	0.014	0.016	0.019	0.021
C6H5C4H9	ω об. %	0.001	0.0012	0.004	0.006	0.005	0.007
C10H8	ω об. %	0.07	0.064	0.084	0.096	0.086	0.085
H2O	ω об. %	0.03	0.04	0.045	0.04	0.03	0.015

Рассчитанный равновесный состав смеси продуктов в реакции каталитической конверсии метанола (рисунок 8) демонстрирует рост количества полиметилбензолов и полиароматических соединений при температуре более 350 °C, а так же при данной температуре наблюдается наибольшее количество следующих продуктов реакции: бензол, толуола и ксилола, в связи с чем данную область температур можно считать наиболее предпочтительной.



Рисунок 8 - Углеводородный состав равновесной реакционной массы трансформации диметилового эфира в углеводороды

Температурный диапазон 300-400°С отмечен во многих работах [122-127] как представляющий наибольший интерес для получения фракции БТК.

4.2 Определение термодинамических характеристик трансформации этанола в углеводороды

В таблице 10 приведены рассчитанные константы равновесия в реакции конвертирования этанола для характерных реакций, протекающие в ходе данного процесса. Поскольку некоторые реакции конверсии этанола аналогичны реакциям трансформации метанола, то некоторые из них взяты из таблицы 8.

52

Таблица 10 - Термодинамические константы равновесия процесса трансформации этанола в углеводороды.

Выра	жение		Коэффици	енты	Выр	ажение	Коэффициенты		
конс	танты	ypa	авнения зави	симости	кон	станты	уравнения		
равнове	есия и её	ЛС	огарифма кон	нстанты	равнов	есия и её	зависимо	сти	
знач	нения	pa	вновесия реа	акции от	значения		логарифма константы		
			температу	/ры			равновесия ре	акции от	
							температуры		
1			2			3			
C ₂ H ₅ OH		\longrightarrow C ₂ H ₄ + H ₂ O			H_5OH	$\simeq C_2H_5OC_2H_5 +$	-H ₂ O		
$K^{0}_{t^{0}c} = \frac{\tilde{p}_{C2H4}\tilde{p}_{H2O}}{1}$		ΔH_{298}^0 ,		45,29	$K_{t^{o}c}^{0} =$		ΔH_{298}^{0} ,	-24,43	
те ⁰ С <i>р</i> С2Н5ОН		К,	Дж/моль		$\tilde{p}_{(C2H)}$	\tilde{p}_{H20}	кДж/моль		
					\tilde{p}_{C2}	H50H ²			
$K^{0}_{250^{o}C}$	1,47*1				$K^{0}_{250^{o}c}$	7,73			
	2 77*1		100	126 70	200 0		100	21.27	
$K^{0}_{300^{o}c}$	5,77*1	т	$\Delta S_{298}^{2},$	120,79	$K^{0}_{300^{\circ}C}$	5,00	$\Delta S_{298}^{\circ},$	-51,57	
500 0	0 21 * 1	7	цж/моль и	20.22	300 0		Дж/моль	20.11	
$K^{0}_{350^{o}C}$	$8,31^{*1}$		⊿a	30,33	$K^{0}_{350^{o}C}$	3,48	⊿a	29,11	
	1 63*1	-	4 b*10 ⁻³	_71.08				-56.00	
$K^{0}_{400^{o}C}$	1,03 1 0^3	4	10.10	-/1,90	$K^{0}_{400^{o}C}$	2,57	⊿ b*10 ⁻³	-50,77	
	2 92*1		$A_{c} * 10^{-6}$	36.3				30.5	
$K_{450^{o}C}^{0}$	0^{3}			50,5	$K_{450^{o}C}^{0}$	2,00	⊿c*10 ⁻⁶	50,5	
	1 83*1		Ac'*10 ⁵	0.33				0.33	
$K_{500^{o}C}^{0}$	$^{+,03}$		20.10	0,55	$K^{0}_{500^{o}C}$	1,59	⊿c'*10 ⁵	0,55	
C ₂ H	$4 + C_2 H_5 O_2$	н 🗨	<u> </u>	$+H_2O$	$C_4H_8 + C_2H_5OH$		C ₆ H ₁₂	$+ H_2O$	
v ⁽) _		0	ν	0 _	ΛH ⁰	_		
n _t	${}^{o}C^{-}$		$\Delta H_{298}^0,$	чJ,10	$K_{t^o C}^0 =$		$\Delta n_{298},$	331 12	
\tilde{p}_{C4H}	<u>8PH20</u>	К,	Дж/моль		\tilde{n}_{COUT}	04 04 04 04 04 04 04 04 04 04 04 04 04 0	КДЖ/МОЛЬ	6	
0	2.98*1				0	$1.26*10^2$		0	
$K_{250^{o}C}^{0}$	0-9		ΛS_{000}^{0}		$K_{250^{o}C}^{0}$	8			
0	7 77*1	J	<u>–</u> е 298, Іж/моль	-78,51	0	$1.49*10^{2}$	ΛS_{0}^{0}	-110.02	
$K_{300^{o}C}^{0}$	0-9	+	Luc mont		$K_{300^{o}C}^{0}$	5	Дж/моль	110,02	
0	1 74*1				0	$5.23*10^{2}$	And moone	-54 17	
$K_{350^{o}C}^{0}$	0-8		⊿a	29,16	$K_{350^{o}C}^{0}$	2	⊿a	51,17	
0	3 51*1		2		0	$4.27*10^{2}$	2	146 38	
$K_{400^{o}C}^{0}$	0^{-8}	4	4 b*10⁻³	-57,6	$K_{400^{o}C}^{0}$	0	⊿ b*10 ⁻³	110,50	
0	6 40*1		<i>.</i>		0	$6.82*10^{1}$		-74 46	
$K_{450^{o}C}^{0}$	$0,10^{-8}$		⊿c*10 ⁻⁶	31,26	$K_{450^{o}C}^{0}$	8	$\Delta c^{*10^{-6}}$	/ 1,10	
0	1 08*1		_		0	$1.87*10^{1}$		0.33	
$K_{500^{o}C}^{0}$	0^{-7}		⊿c'*10 ⁵	0,33	$K_{500^{o}C}^{0}$	7	⊿c'*10 ⁵	0,55	
СЦ	C_H_OH			Han Han	CJ	I.С.Н. —			
C ₆ Π ₆ +	.02115011			105 71	C ₆ 1	<u> </u>		16 + C	
$K_{t^o}^0 = \frac{p_0}{2}$	26H5(C2H5) P	H20	$\Delta H_{298}^{\circ},$	105,71	$K_{t^o C}^0$	<u>_ РС6Н6 РСН4</u> полито и	$\Delta H_{298}^{\circ},$	-15,/1	
ν^0	2 8U*10	<u>он</u> 11	кДж/моль		K ⁰	7 75*10	кДж/моль		
¹ 250 ^o C	2,00 10	,	4.00	1 / 1	^N 250 ^o C	7,25.10	<u>c</u> 0		
$K^0_{300^oC}$	2,45*10	-10	ط٥ ₂₉₈ , Дж/моль	-1,41	$K^0_{300^oC}$	5,32*10	₆ З _{Ž98} , Дж/моль	100,76	

Выра	жение		Коэффициенты		Выражение		Коэффициенты		
конс	танты	ура	авнения зави	симости	конст	анты	уравнен	уравнения	
равнове	есия и её	ЛС	огарифма кон	істанты	равнове	сия и её	зависимо	зависимости	
знач	нения	pa	вновесия реа	кции от	знач	ения	логарифма ко	логарифма константы	
		-	температу	ры			равновесия ре	равновесия реакции от	
				-			температ	температуры	
	1		2		3	3	•	<i></i>	
$K^{0}_{350^{o}C}$	1,52*10)-9	⊿a	24,49	$K^{0}_{350^{o}c}$	4,07*10	⁶ ⊿a	25,7	
$K_{400^{o}C}^{0}$	7,27*10)-9	⊿ b*10 ⁻³	-45,29	$K_{400^{o}C}^{0}$	3,23*10	6 $\Delta b*10^{-3}$	-60,27	
$K_{450^{o}C}^{0}$	2,80*10)-8	⊿c*10 ⁻⁶	691,5	$K^{0}_{450^{o}C}$	2,63*10	6 $\Delta c*10^{-6}$	24,53	
$K_{500^{o}C}^{0}$	9,06*10)-8	⊿c'*10 ⁵	0,33	$K_{500^{o}C}^{0}$	2,18*10	6 $\Delta c^{*10^{5}}$	-	
$2C_6H_5$	C_2H_5		2 C ₆ H ₅ CH ₃	$+ C_2H_4$	$2 C_6 H_5 C_6$	C_2H_5	$\simeq C_{10}H_8+3C_1$	$H_4 + 3 C$	
v0 1	⁵ с6н5снз рс.	H4	ΔH_{208}^0	-11,88	$K^0 - \hat{k}$	_, 6 _{С10Н8} р _{СН4}	ΔH_{208}^0	-133,17	
$\Lambda_{t^o C} =$	$\tilde{p}^2_{C6H5C2H}$	5	кДж/моль	ŕ	$^{\Lambda}t^{o}C^{-}$	р̃ ² _{C6H5C2H5}	кДж/моль	,	
$K^{0}_{250^{o}C}$	2,87*10) ⁸	1C ⁰		$K^{0}_{250^{o}C}$	2,02*10 ²	23		
K_{2000}^0	2.19*10) ⁸	дз ₂₉₈ , Дж/моль	139,87	K_{2000}^0	$1.40*10^{2}$	$S_{298}^0,$	190,77	
300°C	_,		, ,		300°C		Дж/моль		
$K^{0}_{350^{o}C}$	1,74*10)8	⊿a	-0,64	$K^{0}_{350^{o}C}$	$1,49*10^{2}$	Δa	98,28	
$K^{0}_{400^{o}C}$	1,43*10)8	⊿ b*10 ⁻³	-21,93	$K_{400^{o}C}^{0}$	2,18*10 ²	$\Delta b*10^{-3}$	-249,87	
$K^{0}_{450^{o}C}$	1,20*10)8	⊿c*10 ⁻⁶	22,18	$K^{0}_{450^{o}C}$	4,13*10 ¹	$^{.9}$ $\Delta c^{*10^{-6}}$	133,44	
$K_{500^{o}C}^{0}$	1,03*10)8	⊿c'*10 ⁵	0	$K_{500^{o}C}^{0}$	9,61*10 ¹	Δc^{*10^5}	-25,62	
C ₆ H ₆ -	$+4C_4H_8$		$\simeq C_{10}H_8 +$	$3C_{4}H_{10}$	$2C_6H_5C_2$	$_{2}H_{5}$	\ge 2 C ₆ H ₅ CH ₃ +	$CH_4 + C$	
$\mu 0 \hat{p}$	С _{10Н8} \tilde{p}^{3}_{C4F}	/ 10	ΔH_{298}^0 ,	-309,9	ν^0 \tilde{p}^2	с _{6Н5СН3} р́сн	$_{4} \qquad \Delta H_{298}^{0},$	-34,43	
$K_{t^o}C^{=-}$	р _{С6Н6} р ⁴ _{С4Н}	18	кДж/моль		$\Lambda_t \circ_C - \tilde{p}$	2 C6H5C2H5	кДж/моль		
$K^{0}_{250^{o}C}$	1,23*10	19	S_{298}^{0} ,	-225,6	$K^{0}_{250^{o}C}$	2,35*10	9		
V^0			Дж/моль		V^0	1 21*10	$S_{298}^{0},$	112 /2	
^N 300 ^o C	2,36*10	16			^N 300 ^o C	1,21,10	Дж/моль	112,43	
$K^{0}_{350^{o}C}$	1,24*10	14	⊿a	-36,58	$K^{0}_{350^{o}C}$	6,90*10	⁸ ⊿a	19,22	
$K_{400^{o}C}^{0}$	1,42*10	12	⊿ b*10 ⁻³	86,44	$K_{400^{o}C}^{0}$	4,27*10	⁸ $\Delta b*10^{-3}$	-64,51	
$K_{450^{o}C}^{0}$	3,02*10	10	⊿c*10 ⁻⁶	-39,73	$K^{0}_{450^{o}C}$	2,83*10	8 $\Delta c^{*10^{-6}}$	42,65	
$K_{500^{o}C}^{0}$	1,06*10)9	Δc^{*10^5}	-	$K_{500^{o}C}^{0}$	1,97*10	⁸ Δc^{*10^5}	8,54	

Полученные результаты свидетельствуют о возможности непосредственного удлинения линейных цепей углеводородов с получением олефинов, дальнейшей циклизации полученных олефинов, ароматизации циклоалканов, этилирования ароматических углеводородов, деструкции этилированных бензолов с образованием этильных производных углеводородов, образовании полиароматических соединений, а также реакций переноса водорода и образования углеродного остатка. Основываясь на проведенных расчетах и данных литературных источников, можно представить краткую схему происходящих превращений в ходе протекания процесса каталитической конвертации этилового спирта (рисунке 9).



Рисунок 9 - Схема реакций, протекающих в процессе трансформации этанола в углеводороды (К – константа равновесия соответствующей реакции, α, β, γ, δ, ε – конверсии соответствующей группы реакций)

В схему реакций трансформации этанола и диэтилового эфира в углеводороды входят следующие группы реакций: 1-образование и рост углеводородной цепи олефинов, 2 – образование циклических углеводородов, 3 – реакции переноса водорода с образованием соответствующих ароматических соединений и предельных углеводородов, 4 - реакции получения полиэтилбензолов, 5 – реакции образования полиароматических соединений, метана и аморфного углерода. Определение равновесных концентраций было осуществлено аналогично методике для процесса трансформации метанола и диметилового эфира в углеводороды в среде Matlab.

В таблице 11 показан равновесный состав смеси продуктов реакции конвертации этанола и диэтилового эфира в температурной области от 250 до 500 °C.

Темпер	атура, ⁰ C						
		250	300	350	400	450	500
Компонент							
1	2	3	4	5	6	7	8
$C_2H_5OC_2H_5$	ω об. %	0.28	0.09	0.04	0	0	0
C ₂ H ₅ OH	ω об. %	0.03	0	0	0	0	0
C_2H_4	ω об. %	0	0.008	0.016	0.024	0.032	0.038
C_4H_8	ω об. %	0	0.003	0.005	0.012	0.024	0.032
C ₆ H ₁₂	ω об. %	0	0.0002	0.0008	0.0006	0.00024	0.00011
CH ₄	ω об. %	0.001	0.0012	0.028	0.042	0.214	0.2962
C ₂ H ₆	ω об. %	0.004	0.006	0.012	0.024	0.028	0.031
C ₄ H ₁₀	ω об. %	0.032	0.048	0.054	0.031	0.018	0.015
C ₆ H ₁₄	ω об. %	0.02	0.012	0.016	0.0024	0.0011	0.0005
С ₆ Н _{12 ц}	ω об. %	0.001	0.0016	0.0013	0.0008	0.0006	0.00048
С7Н14 ц	ω об. %	0.001	0.0015	0.00017	0.0011	0.0009	0.0041
C ₆ H ₆	ω об. %	0.03	0.06	0.078	0.032	0.025	0.011
$C_6H_5C_2H_5$	ω об. %	0.04	0.08	0.12	0.14	0.08	0.06
$C_6H_4(C_2H_5)_2$	ω об. %	0.03	0.073	0.0712	0.0654	0.051	0.0311
$C_6H_3(C_2H_5)_3$	ω об. %	0.002	0.041	0.041	0.032	0.028	0.014
$C_6H_2(C_2H_5)_4$	ω об. %	0.001	0.024	0.018	0.012	0.009	0.004
$C_6H(C_2H_5)_5$	ω об. %	0.0005	0.018	0.017	0.009	0.0052	0.0031
$C_6(C_2H_5)_6$	ω об. %	0.0004	0.019	0.021	0.019	0.012	0.0048
C ₆ H ₅ CH ₃	ω об. %	0.012	0.024	0.027	0.019	0.011	0.008
C ₆ H ₅ C ₃ H ₇	ω об. %	0.015	0.021	0.018	0.016	0.01	0.00721
$\overline{C_6H_5C_4H_9}$	ω οб. %	0.012	0.019	0.02	0.014	0.0011	0.007
C ₁₀ H ₈	ω οб. %	0.08	0.092	0.071	0.096	0.066	0.055
H ₂ O	ω об. %	0.38	0.39	0.39	0.39	0.39	0.39

Таблица 11 - Равновесный состав смеси продуктов реакции конвертации этанола и диэтилового эфира в температурной области от 250 до 500 °C.

Рассчитанный равновесный состав смеси продуктов в реакции каталитической конвертации этанола (рисунок 10) демонстрирует рост количества полиметилбензолов и полиароматических соединений при температуре более 350 °C. При повышении температуры до 400 °C наблюдается наибольшее количество следующих продуктов реакции: бензол, этилбензол, диэтилбензол, в связи с чем данную область температур можно считать наиболее предпочтительной.



Рисунок 10 Углеводородный состав равновесной реакционной массы трансформации этанола в углеводороды

Температурный диапазон 400°С отмечен во многих работах [41-45] как представляющий наибольший интерес для получения фракции этилбензола и диэтилбензола.

4.3 Определение термодинамических характеристик трансформации изопропанола в углеводороды

В таблице 11 приведены рассчитанные константы равновесия в реакции конвертирования этанола для характерных реакций, протекающие в ходе данного процесса. Поскольку некоторые реакции конвертации изопропанола аналогичны реакциям трансформации метанола и этанола, то некоторые из них взяты из таблицы 8 и 10.

Таблица 11 - Термодинамические константы равновесия процесса трансформации изопропанола в углеводороды.

Выра	ажение	Коэффициенты	Выражение		Коэффициенты уравнения		
конс	танты	ъ зависимости логарифма		константы		зависимости ло	гарифма
равнов	есия и её	константы ран	вновесия	равновесия и её		константы рав	новесия
знач	нения	реакции от тем	зна	ачения	реакции от темі	тературы	
	1	2		3			
CH ₃ CH	OHCH ₃	CH ₂ =CHC	$2C_3H_6 \longrightarrow C_6H_{12}$				
$K_{t^{o}c}^{0} = \frac{\tilde{p}_{C3H6}\tilde{p}_{H2O}}{\tilde{p}_{C3H7OH}}$		ΔH ⁰ ₂₉₈ , кЛж/моль	37,13	$K_{t^{o}C}^{0} = \frac{\tilde{p}_{(C6H12)}}{\tilde{p}_{C3H6}^{2}}$		$\Delta H^0_{298},$ кЛж/моль	-163,96
$K^{0}_{250^{o}C}$	1,53*10 ³			$K^{0}_{250^{o}c}$	9,25*10 ³		
$K^{0}_{300^{o}C}$	3,32*10 ³	ΔS_{298}^{0} , Дж/моль	130,86	$K_{300^{\circ}c}^{0}$ 3,31*10 ²		ΔS^{0}_{298} , Дж/моль	-235,64
$K^{0}_{350^{o}C}$	6,35*10 ³	⊿a	29,34	$K^0_{350^oc}$ 20,41		⊿a	-76,59
$K_{400}^{0}{}_{c}$	$1,11*10^4$	⊿ b*10 ⁻³	-78,41	$K_{400^{o}c}^{0}$ 1,91		⊿ b*10 ⁻³	222,01
$K_{450^{o}c}^{0}$	$1,78*10^4$	⊿c*10 ⁻⁶	50,84	$K_{450^{o}c}^{0}$	2,51*10-1	⊿c*10 ⁻⁶	-124,8

57

константы зависимости логарифма константы зависимости равновесия и её константы равновесия равновесия и её константы р значения реакции от температуры значения реакции от температуры	погарифма	
равновесия и её константы равновесия равновесия и её константы р		
значения реакции от температуры значения реакции от те	константы равновесия	
ли стала реакции от температуры эни стала реакции от те	мпературы	
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		
$3C_{3}H_{6} = C_{6}H_{6} + 3CH_{4} \qquad C_{6}H_{6} + C_{3}H_{6} = C_{6}H_{6}$	₅ C ₃ H ₇	
$K^{0}_{\iota 0 c} = \frac{\tilde{p}_{C6H6}\tilde{p}_{CH4}^{3}}{\sigma} \qquad \Delta H^{0}_{298}, \qquad 169,93 \qquad K^{0}_{\iota 0 c} = \frac{\tilde{p}_{C6H5C3H7}}{\sigma} \qquad \Delta H^{0}_{298},$	-139,13	
¹⁷ ¹⁰ ¹⁰ <i>р</i> _{C3H6} ³ кДж/моль <i>р</i> _{C6H6} <i>р</i> _{C3H6} кДж/моль кДж/моль		
$\frac{K_{250}^{0}c}{250^{0}c}$ 4,8*10 ⁻¹⁷ ΔS_{298}^{0} , Дж/моль 18,28 $\frac{K_{250}^{0}c}{250^{0}c}$ 3,64*10 ⁴	155.50	
$K_{300^{o}C}^{0}$ 1,1*10 ⁻¹⁵ 2298 , Станин $K_{300^{o}C}^{0}$ 1,96*10 ³ ΔS_{298}^{0} , Дж/мол	-175,73	
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	-6,96	
$K_{400^{o}c}^{0}$ 1,3*10 ⁻¹³ Δ b*10 ⁻³ -188,15 $K_{400^{o}c}^{0}$ 1,99*10 Δ b*10 ⁻³	-39,68	
$K_{450^{o}c}^{0}$ 7,7*10 ⁻¹³ $\Delta c*10^{-6}$ 61,28 $K_{450^{o}c}^{0}$ 3,11*10 ⁰ $\Delta c*10^{-6}$	-2,9	
$\begin{array}{ c c c c c c c c } \hline K^0_{500^{o}c} & 3,5^{*10^{-12}} & \Delta c^{*10^{5}} & - & K^0_{500^{o}c} & 6,06^{*10^{-1}} & \Delta c^{*10^{5}} \\ \hline \end{array}$	-	
$C_6H_5C_3H_7 = C_6H_5CH_3 + CH_4 + C \qquad 2C_6H_5C_3H_7 = 2C_6H_5C_2H_5$	$+ CH_4 + C$	
K_{298}^{0} , $-\frac{\tilde{p}_{C6H5CH3}\tilde{p}_{CH4}}{\Delta H_{298}^{0}}$, $-84,64$, K_{40}^{0} , $-\frac{\tilde{p}_{C6H5C2H5}\tilde{p}_{CH4}}{\Delta H_{298}^{0}}$, ΔH_{298}^{0} ,	-34,85	
$\tilde{p}_{C6H5C3H7}$ кДж/моль $\tilde{p}_{C6H5C3H7}$ кДж/моль		
$K_{250^{\circ}C}^{0}$ 3,7*10 ¹⁶ 4S ⁰ Ter/MOTE 152.22 $K_{250^{\circ}C}^{0}$ 1,55*10 ¹¹		
$K_{300^{o}c}^{0}$ 7,7*10 ¹⁵ $Д_{298}^{0}$, Дж/моль 152,22 $K_{300^{o}c}^{0}$ 6,55*10 ¹⁰ ΔS_{298}^{0} , Дж/мол	. 152,01	
$K_{350^{o}c}^{0}$ $2,1*10^{15}$ Δa $25,2$ $K_{350^{o}c}^{0}$ $3,09*10^{10}$ Δa	-21,26	
$K_{400^{\circ}C}^{0}$ 7,2*10^{14} Δ b*10 ⁻³ 7,45 $K_{400^{\circ}C}^{0}$ 1,60*10 ¹⁰ Δ b*10 ⁻³	-24,59	
$K_{450^{\circ}C}^{0}$ 2,9*10 ¹⁴ Δc *10 ⁻⁶ 12,61 $K_{450^{\circ}C}^{0}$ 8,88*10 ⁹ Δc *10 ⁻⁶	22,69	
$K_{500^{\circ}C}^{0}$ 1,3*10 ¹⁴ Δc '*10 ⁵ -8,54 $K_{500^{\circ}C}^{0}$ 5,25*10 ⁹ Δc '*10 ⁵	-8,54	
$C_6H_5CH_3 + C_3H_6 \longrightarrow C_6H_4CH_3(C_3H_7) \qquad C_6H_4CH_3(C_3H_7) \longrightarrow C_6H_4(CH_3)$	$D_2 + CH_4 + C$	
$\mu_0 \tilde{p}_{C6H4CH3C3H7} \Delta H^0_{298}, -88,36 = \mu_0 - \tilde{p}_{C6H5(CH3)2}\tilde{p}_{CH4} \Delta H^0_{298},$	-38,95	
$K_t^{o}c^{=}$ <u>$\tilde{p}_{c6H5CH3}\tilde{p}_{c3H6}$</u> кДж/моль $K_{L}^{o}c^{-}$ <u>$\tilde{p}_{c6H5CH3}c_{3H7}$</u> кДж/моль		
$K_{250^{\circ}C}^{0}$ 2,4*10 ¹ 4.00 H (125.10) $K_{250^{\circ}C}^{0}$ 6,2*10 ⁸		
$K_{300^{\circ}C}^{0}$ 3,0*10 ⁰ ΔS_{298}° , Дж/моль -135,18 $K_{300^{\circ}C}^{0}$ 3,1*10 ⁸ ΔS_{298}^{0} , Дж/мол	92,01	
$K_{350^{\circ}C}^{0}$ 5,1*10 ⁻¹ Δa -35,7 $K_{350^{\circ}C}^{0}$ 1,7*10 ⁸ Δa	22,18	
$K_{400^{\circ}C}^{0}$ 1,1*10 ⁻¹ Δ b*10 ⁻³ -44,2 $K_{400^{\circ}C}^{0}$ 1,1*10 ⁸ Δ b*10 ⁻³	-20,57	
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	42,57	
$K_{500^{\circ}C}^{0}$ 7,2*10 ⁻³ Δc '*10 ⁵ - $K_{500^{\circ}C}^{0}$ 5,4*10 ⁸ Δc '*10 ⁵	-8,54	
$C_{6}H_{4}(CH_{3})_{2} + C_{3}H_{6} = C_{6}H_{3}(CH_{3})_{2}(C_{3}H_{7}) = C_{6}H_{3}(CH_{3})_{2}(CH_{3})_{2}(CH_{3})_{2}(CH_{3}) = C_{6}H_{3}(CH_{3})_{2}(C$	$(3)_{3+}CH_{4+}C$	
$\mu_0 \tilde{p}_{C6H3(CH3)2C3H7} \Delta H_{209}^0$, -69.31 $\mu_0 \tilde{p}_{C6H3(CH3)3}\tilde{p}_{CH4} \Lambda H_{209}^0$	-41,95	
$K_t o_C = \frac{1}{\tilde{p}_{C6H4(CH3)2}\tilde{p}_{C3H6}}$ $K \square W/MOЛЬ$ $K \square W/MOЛЬ$ $K \square W/MOЛЬ$,	
$K_{250^{\circ}C}^{0}$ 7,7*10 ⁻² 4.00 H (151.04 $K_{250^{\circ}C}^{0}$ 7,4*10 ⁹		
$K_{300^{\circ}C}^{0}$ 1,8*10 ⁻² ΔS_{298}° , Дж/моль -151,94 $K_{300^{\circ}C}^{0}$ 3,4*10 ⁹ ΔS_{298}^{0} , Дж/мол	. 107,01	
$K_{250^{9}C}^{0}$ 4,9*10 ⁻³ Δa 7,9 $K_{250^{9}C}^{0}$ 1,8*10 ⁹ Δa	15,84	
$K_{400\%}^{0}$ 1,6*10 ⁻³ Δ b*10 ⁻³ -59.38 $K_{400\%}^{0}$ 1.1*10 ⁹ Δ b*10 ⁻³	0,43	
$K_{4ro^{9}c}^{4}$ 6,3*10 ⁻⁴ Δc *10 ⁻⁶ -2.4 $K_{4ro^{9}c}^{6}$ 7.1*10 ⁸ Δc *10 ⁻⁶	22,57	
	0 7 4	

Полученные результаты для изопропанола аналогичны случаям трансформации метанола и этанола. Основываясь на проведенных расчетах и данных литературных источников, можно представить краткую схему происходящих превращений в ходе протекания процесса трансформации изопропанола в углеводороды (рисунке 11).

59

Рисунок 11 - Схема реакций, протекающих в процессе трансформации изопропилового спирта в углеводороды (К – константа равновесия соответствующей реакции, α, β, γ, δ, ε – конверсии соответствующей группы реакций)

Схема реакций конвертирования изопропанола включает в себя группы реакций: 1образование и рост углеводородной цепи олефинов, 2 – образование циклических углеводородов, 3 – реакции переноса водорода с образованием соответствующих ароматических соединений и предельных углеводородов, 4 - реакции получения пропилбензолов, 5 – реакции образования полиароматических соединений, метана и аморфного углерода, а также метилбензолов. Определение равновесных концентраций было осуществлено аналогично методике для процесса трансформации метанола и этанола в углеводороды в среде Matlab.

Равновесный состав реакционной смеси процесса трансформации изопропанола при различных температурах в диапазоне 250-500°С приведен в таблице 12.

углеводороды в	в температу	рном диапа	зоне 250-3	00°C			
Температура, ⁰ С Компонент		250	300	350	400	450	500
1	2	3	4	5	6	7	8
C ₃ H ₇ OH	ω об. %	0.51	0.24	0	0	0	0
C_2H_4	ω οб. %	0	0.003	0.006	0.011	0.018	0.024

0.01

0.005

0.006

0.012

0.003

 C_3H_6

 C_4H_8

C₆H₁₂

 CH_4

 C_2H_6

ω об. %

0

0

0

0.008

0.001

0.014

0.007

0.008

 $\frac{0.032}{0.004}$

0.026

0.014

0.012

0.048

0.006

0.042

0.013

0.012

0.284

0.008

0.031

0.012

0.008

0.421

0.012

Таблица 12 - Равновесный состав реакционной среды трансформации изопропанола в углеводороды в температурном диапазоне 250-300°С

Температура, ⁰ С							
		250	300	350	400	450	500
Компонент							
1	2	3	4	5	6	7	8
C3H8	ω об. %	0.003	0.006	0.007	0.012	0.009	0.007
C4H10	ω об. %	0.032	0.048	0.054	0.031	0.018	0.015
C6H14	ω об. %	0.0012	0.0018	0.0024	0.0048	0.001	0.0003
С6Н12 ц	ω об. %	0.001	0.008	0.0011	0.0014	0.0006	0.00048
С7Н14 ц	ω об. %	0.001	0.0015	0.0017	0.0011	0.009	0.0012
C6H6	ω об. %	0.014	0.018	0.064	0.011	0.0008	0.0006
C6H5C3H7	ω об. %	0.04	0.08	0.14	0.24	0.054	0.012
C6H4(C3H7)2	ω οб. %	0.02	0.04	0.07	0.08	0.05	0.01
C6H3(C3H7)3	ω об. %	0.005	0.008	0.009	0.005	0.001	0.001
C6H5CH3	ω об. %	0.012	0.036	0.042	0.028	0.003	0.001
C6H4(CH3)2	ω об. %	0.018	0.038	0.024	0.014	0.008	0.0021
C6H3(CH3)3	ω об. %	0.0015	0.0081	0.012	0.0063	0.0052	0.0031
C6H2(CH3)4	ω об. %	0.0011	0.0065	0.01	0.0041	0.0043	0.0027
C6H(CH3)5	ω об. %	0.001	0.0043	0.0084	0.0036	0.0039	0.0019
C6(CH3)6	ω οб. %	0.0002	0.0009	0.0027	0.0034	0.0011	0.0017
C10H8	ω οб. %	0.015	0.062	0.081	0.096	0.046	0.025
H2O	ω οб. %	0.37	0.38	0.38	0.39	0.39	0.39

Продолжение таблицы 12

Таким образом был рассчитан равновесный состав реакционной смеси углеводородов для реакции трансформации изопропанола при различных температурах (рисунок 12). С ростом температуры выше 350 °С происходит рост содержания полиметилбензолов и полиароматических соединений в реакционной смеси. При температуре 400 °С наблюдается наибольший выход продуктов: бензола, пропилбензола, этилбензола, диэтилбензола, ксилола, и считается наиболее оптимальным.



Рисунок 12 - Углеводородный состав равновесной реакционной массы трансформации изопропанола в углеводороды

Температурный диапазон 400°С отмечен во многих работах [128-131] как представляющий наибольший интерес для получения фракции ксилолов, пропилбензола, этилбензола и диэтилбензола.

4.4 Определение термодинамических характеристик трансформации бутанола в углеводороды

Для процесса трансформации бутанола, так же как и для процессов трансформации метанола, этанола и изопропанола в углеводороды были рассчитаны константы равновесия (приведены в таблице 13).

Таблица 13 - Термодинамические константы равновесия процесса трансформации бутанола в углеводороды.

Выра	ажение	Коэффициенты уравнения		Выражение		Коэффициенты уравнения		
константы		зависимости логарифма		константы		зависимости логарифма		
равновесия и её		константы равновесия		равновесия и её		константы равновесия		
знач	чения	реакции от тем	пературы	ЗНа	ачения	реакции от темі	тературы	
	1	2			3			
CH ₃ (CH	$I_2)_3OH$	\longrightarrow CH ₂ =CHCH ₂	$_{2}CH_{3}+H_{2}O$		$2C_{4}H_{8}$	\sim C ₈ H ₁₆		
$K_{0}^{0} = -\hat{p}$	⁽ C4H8р́H2O	ΔH_{298}^{0} ,	32,49	K^0	$\tilde{p}_{(C8H16)}$	ΔH_{298}^{0} ,	-88,19	
<u>n</u> t ^o c ⁻ í	^ў С4Н9ОН	кДж/моль		Tt ⁰ C	$-\tilde{p}_{C4H8}^2$	кДж/моль		
$K^{0}_{250^{o}C}$	$4,8*10^{3}$			$K^{0}_{250^{o}C}$	9,25*10 ³	, ,		
$K^{0}_{300} C$	9,7*10 ³	ΔS_{298}^{0} , Дж/моль	131,15	$K^{0}_{300^{o}C}$	3,31*10 ²	ΔS^{0}_{298} , Дж/моль	-150,47	
$K^{0}_{350^{o}C}$	$1,7*10^4$	⊿a	36,79	$K^{0}_{350^{o}C}$	20,41	⊿a	-29,1	
$K^{0}_{400^{o}C}$	$2,9*10^4$	⊿ b*10 ⁻³	-88,99	$K^{0}_{400^{o}C}$	1,91	⊿ b*10 ⁻³	83,71	
$K^{0}_{450^{o}C}$	$4,4*10^4$	⊿c*10 ⁻⁶	48,16	$K^{0}_{450^{o}C}$	2,51*10-1	⊿c*10 ⁻⁶	-69,25	
$K_{500^{\circ}c}^{0}$ 6,3*10 ⁴		⊿c'*10 ⁵	0,33	$K_{500}^{0}{}_{c}$ 4,30*10 ⁻²		⊿c'*10 ⁵	-	
$4C_8H_{16}$ $2C_6H_6 + 13CH_4 + 7C$			$C_6H_6 + C_4H_8 \longrightarrow C_6H_5C_4H_9$					
		ΔH_{298}^{0} ,	-453,39	$K_t^0 e_C = \frac{\tilde{p}_{C6H5C4H9}}{\tilde{p}_{C6H6}\tilde{p}_{C4H9}}$		ΔH_{298}^{0} ,	-100,75	
$K_{t^o}^0 = $	<i>р</i> _{C8H16} ⁴	кДж/моль				кДж/моль		
$K^{0}_{250^{o}C}$	4,9*10 ¹⁷	AC0	1157 17	$K^{0}_{250^{o}c}$	3,53*10 ³			
$K^{0}_{300^{o}C}$	5,0*1015	дз ₂₉₈ , дж/моль	1137,17	$K^{0}_{300^{o}C}$	4,24*10 ²	ΔS_{298}^{0} , Дж/моль	-122,38	
K^{0}_{350}	$2,2*10^{14}$	⊿a	206,64	$K^{0}_{350^{o}c}$	$7,00*10^{1}$	⊿a	-2,05	
$K^{0}_{400^{o}C}$	2,9*10 ¹³	⊿ b*10 ⁻³	-597,81	$K^{0}_{400^{o}C}$	$1,48*10^{1}$	⊿ b*10 ⁻³	-37,49	
$K^{0}_{450^{o}C}$	9,4*10 ¹⁰	⊿c*10 ⁻⁶	357,39	$K^{0}_{450^{o}C}$	$3,79*10^{0}$	⊿c*10 ⁻⁶	-9,95	
$K_{500^{o}C}^{0}$	6,2*10 ⁸	⊿c'*10 ⁵	-59,78	$K_{500^{o}c}^{0}$ 1,13*10 ⁰		⊿c'*10 ⁵	-	
$2C_6H_5C$	$C_4H_9 =$	$\simeq 2C_6H_5CH_{3+}$	3CH ₄ +3C	$2C_{6}H_{5}C_{4}H_{9} = 2C_{6}H_{5}C_{3}H_{7} + CH_{4} + C$				
$K_{0}^{0} = \frac{\tilde{p}_{C}}{\tilde{p}_{C}}$	6H5CH3ŶCH4	$\Delta H_{298}^0,$	-88,65	$K_{t^{o}c}^{0} = \frac{\tilde{p}_{c}}{\tilde{p}_{c}}$	C6H5C2H5PCH4	ΔH_{298}^0 ,	20,65	
$n_t o_C - \tilde{p}_{C6H5C3H7}$		кДж/моль		ι L	<i>^pC6H5C3H7</i>	кДж/моль		
$K^{0}_{250^{o}C}$	3,1*10 ¹⁴		301.3	$K^{0}_{250^{o}C}$	6,32*10 ⁻¹			
$K_{300}^{0} C$	5,0*10 ¹³	д ₂₉₈ , дж/моль	501,5	$K_{300}^{0} C$	3,25*10 ⁰	ΔS_{298}^{0} , Дж/моль	8,07	
$K^{0}_{350^{o}C}$	1,1*10 ¹³	⊿a	13,3	K^{0}_{350}	$1,72*10^{1}$	⊿a	3,3	
$\overline{K_{400}^{0}}_{C}$	3,0*10 ¹²	∠ b*10 ⁻³	-59,61	$K^{0}_{400^{o}C}$	$9,24*10^{1}$	∠ b*10 ⁻³	556,04	
$K^{0}_{450^{o}C}$	1,0*10 ¹²	⊿c*10 ⁻⁶	105,8	$K^{0}_{450^{o}C}$	5,06*10 ²	⊿c*10 ⁻⁶	63,13	

Выражение		Коэффициенты	Выр	ажение	Коэффициенты уравнения			
константы		зависимости л	кон	станты	зависимости логарифма			
равновесия и её		константы ра	равновесия и её		константы равновесия			
знач	чения	реакции от тем	пературы	3Н2	ачения	реакции от теми	тературы	
	1	2			3			
$K_{500^{o}C}^{0}$	3,9*1011	⊿c'*10 ⁵	-25,62	$K_{500}^{0} C_{C}$	$2,81*10^3$	⊿c'*10 ⁵	-8,54	
$C_6H_5CH_3 + C_4H_8 \longrightarrow C_6H_4CH_3(C_4H_9)$				$2C_6H_4CH_3(C_4H_9) = 2C_6H_4(CH_3)_{2+3}CH_{4+3}C$				
$K^0 - \frac{\tilde{p}_C}{\tilde{p}_C}$	6H4CH3C4H9	ΔH_{298}^0 ,	22,18	$K_{a}^{0} - \frac{\tilde{p}_{ce}}{\tilde{p}_{ce}}$	$5H4(CH3)2^2 \tilde{p}_{CH4}^3$	ΔH_{298}^{0} ,	-132,75	
$\Gamma_t {}^{o}C^{-}\tilde{p}_{C6}$	ьн5CH3 <i>P</i> C4H8	кДж/моль		$n_t \sigma_c =$	<i>р</i> ̃с6н4СН3С4Н9	кДж/моль		
$K^{0}_{250^{o}C}$	4,3*10-11		152.94	$K_{250^{o}c}^{0}$ 6,2*10 ⁸				
$K^{0}_{300^{o}C}$	6,1*10 ⁻¹¹	⊿3 ₂₉₈ , Дж/моль	-135,64	$K_{300^{o}c}^{0}$ 3,1*10 ⁸		ΔS_{298}^{0} , Дж/моль	336,03	
$K^{0}_{350^{o}C}$	8,2*10-11	⊿a	-6,5	$K_{350^{o}c}^{0}$ 1,7*10 ⁸		⊿a	85,54	
$K^{0}_{400^{o}C}$	1,0*10 ⁻¹⁰	⊿ b*10 ⁻³	-14,25	$K_{400}^{0} C_{C} = 1,1*10^{8}$		⊿ b*10 ⁻³	-882,65	
$K^{0}_{450^{o}c}$	1,2*10 ⁻¹⁰	⊿c*10 ⁻⁶	-29,02	$K^{0}_{450^{o}C}$	7,4*107	⊿c*10 ⁻⁶	146,71	
$K_{500^{o}c}^{0}$	1,4*10 ⁻¹⁰	⊿c'*10 ⁵	-	$K_{500^{o}C}^{0}$	5,4*10 ⁸	⊿c'*10 ⁵	25,62	
C ₆ H ₄ (Cl	$(H_3)_2 + C_4 H_8$	$\sim C_6H_3(C)$	$(H_3)_2(C_4H_9)$	$2C_{6}H_{3}(CH_{3})_{2}(C_{4}H_{9}) = 2C_{6}H_{3}(CH_{3})_{3+}3CH_{4} + 3C$				
$K_{t^{o}c}^{0} = \frac{\tilde{p}_{co}}{z}$	6H3(CH3)2C4H9	ΔH_{298}^0 , -68,77		$K_{toc}^{0} = \frac{\tilde{p}_{C6H3(CH3)3}^{2} \tilde{p}_{CH4}^{3}}{2}$		$\Delta H_{298}^0,$	-190,55	
τ τ p _{C6}	H4(CH3)2PC4H8	кДж/моль		<i>^с ² ² ² ²</i>		кДж/моль		
$K_{250^{o}C}^{0}$	9,2*10 ⁻⁸		257.6	$K_{250^{o}C}^{0}$	$2,6*10^{19}$			
$K^{0}_{300} C$	1,6*10-8	д ₂₉₈ , дж/моль	-237,0	$K^{0}_{300^{o}C}$	9,6*10 ¹⁷	ΔS^{0}_{298} , Дж/моль	376,03	
$K^{0}_{350^{o}C}$	3,43*10-9	⊿a	-12,47	$K^{0}_{350^{o}C}$	$6,5*10^{16}$	⊿a	110,22	
$K_{400^{o}C}^{0}$	8,6*10 ⁻¹⁰	⊿ b*10 ⁻³	-129,83	$K_{400}^{0}{}_{c}$	$7,1*10^{15}$	⊿ b*10 ⁻³	-101,47	
$K_{450^{o}c}^{0}$	2,4*10-10	⊿c*10 ⁻⁶	-28,66	$K^{0}_{450^{o}C}$	$1,1*10^{15}$	⊿c*10 ⁻⁶	126,71	
$K_{500^{o}c}^{0}$	7,5*10 ⁻¹¹	⊿c'*10 ⁵	-	$K_{500^{o}c}^{0}$	$2,4*10^{14}$	⊿c'*10 ⁵	20,52	

Данные, полученные при расчете констант равновесия, являются аналогичным данным для метанола, этанола и изопропанола. При этом образование проведенные расчеты показывают, что бутилсодержащих ароматических соединений с количеством бутильных заместителей больше трех термодинамически. В связи с чем образование метилбензолов можно рассматривать как процесс, происходящий во время вторичных реакциях. Основываясь на проведенных расчетах и данных литературных источников, можно представить краткую схему происходящих превращений в ходе протекания реакций каталитического конвертирования бутанола (рисунок 13).

Продолжение таблицы 13

1)
$$C_{4}H_{9}OH$$

 $H_{2}O$
 $H_{2}O$
 $H_{2}O$
 K_{2}
 K_{3}
 $C_{4}H_{8}$
 K_{4}
 K_{4}
 K_{4}
 K_{4}
 K_{4}
 K_{2}
 K_{3}
 $C_{4}H_{8}$
 K_{4}
 K_{3}
 $C_{4}H_{9}OH$
 K_{8}
 K_{9}
 K_{10}
 K_{1

Рисунок 13 - Схема реакций, протекающих в процессе трансформации бутанола в углеводороды (К – константа равновесия соответствующей реакции, α, β, γ, δ, ε – конверсии соответствующей группы реакций)

Схема реакций конвертирования бутанола включает в себя группы реакций: 1образование и рост углеводородной цепи олефинов, 2 – образование циклических углеводородов, 3 – реакции переноса водорода с образованием соответствующих ароматических соединений и предельных углеводородов, 4 - реакции получения пропилбензолов, 5 – реакции образования полиароматических соединений, метана и аморфного углерода, а также метилбензолов. Определение равновесных концентраций было осуществлено аналогично методике для процесса трансформации метанола и этанола в углеводороды в среде Matlab.

Равновесный состав реакционной смеси процесса трансформации бутанола при различных температурах в диапазоне 250 - 500°С приведен в таблице 14.

Таблица 14 - Равновесный состав реакционной среды трансформации бутанола в углеводороды в температурном диапазоне 250 - 300°С

Температура, °С		250	300	350	400	450	500
		2	4	<i></i>	6	7	0
	2	3	4	5	0	/	8
C ₄ H ₉ OH	ω об. %	0.65	0.41	0.08	0	0	0
C_2H_4	ω об. %	0	0.002	0.004	0.011	0.015	0.026
C ₃ H ₆	ω об. %	0	0.01	0.011	0.024	0.038	0.033
C ₄ H ₈	ω об. %	0.014	0.017	0.021	0.022	0.017	0.012
C ₆ H ₁₂	ω об. %	0	0.005	0.007	0.018	0.014	0.011
CH4	ω οб. %	0.006	0.011	0.031	0.044	0.25	0.365
C_2H_6	ω οб. %	0.0005	0.006	0.003	0.009	0.007	0.025

63

Температура, ⁰ С							
		250	300	350	400	450	500
Компонент							
1	2	3	4	5	6	7	8
C3H8	ω об. %	0.002	0.004	0.006	0.011	0.008	0.026
C4H10	ω об. %	0.04	0.042	0.051	0.035	0.017	0.017
C6H14	ω об. %	0.001	0.0012	0.0021	0.0045	0.002	0.0011
С6Н12 ц	ω об. %	0.0007	0.007	0.001	0.0012	0.0016	0.0012
С7Н14 ц	ω об. %	0.0004	0.0013	0.0015	0.0007	0.008	0.0024
C6H6	ω об. %	0.01	0.014	0.062	0.01	0.0018	0.0014
C6H5C4H9	ω об. %	0.04	0.06	0.15	0.27	0.034	0.014
C6H4(C4H9)2	ω об. %	0.017	0.03	0.08	0.09	0.056	0.05
C6H3(C4H9)3	ω об. %	0.0048	0.005	0.012	0.012	0.023	0.003
C6H5CH3	ω об. %	0.011	0.032	0.045	0.032	0.011	0.0012
C6H4(CH3)2	ω об. %	0.015	0.033	0.028	0.023	0.007	0.0026
C6H3(CH3)3	ω об. %	0.0012	0.0075	0.015	0.012	0.011	0.003
C6H2(CH3)4	ω об. %	0.001	0.0054	0.018	0.011	0.01	0.002
C6H(CH3)5	ω об. %	0.0008	0.0038	0.012	0.015	0.011	0.001
C6(CH3)6	ω об. %	0.0001	0.0005	0.0032	0.011	0.001	0.001
C10H8	ω οб. %	0.012	0.061	0.095	0.082	0.042	0.02
H2O	ω об. %	0.18	0.24	0.27	0.32	0.39	0.39

Расчет равновесного состава реакционной смеси продуктов для каталитического конвертирования бутанола (рисунок 14) показывает, что температурный диапазон 300 - 350°С дает наибольший выход продуктов: бензола, бутилбензола, пропилбензола, этилбензола, диэтилбензола, ксилола, и считается наиболее оптимальным. При этом с ростом температуры выше указанного диапазона происходит увеличение содержания полиметилбензолов в реакционной смеси, а также полиароматических соединений.



Рисунок 14 - Углеводородный состав равновесной реакционной массы трансформации бутанола в углеводороды

Температурный диапазон 350 °C отмечен во многих работах [132-134] как представляющий наибольший интерес для получения ксилола, бутилбензола, пропилбензола, этилбензола и диэтилбензола.

Выводы по разделу

В результате расчетов протекания процесса конвертирования спиртов, были выделены следующие группы реакций: образования и роста углеводородной цепи олефинов; образование циклических углеводородов; реакции переноса водорода с образованием соответствующих ароматических соединений и предельных углеводородов; реакции получения пропилбензолов; реакции образования полиароматических соединений, метана и аморфного углерода, а также метилбензолов. Температурный диапазон 300 - 350°C дает наибольший выход продуктов: бензола, бутилбензола, пропилбензола, этилбензола, диэтилбензола, ксилола, и считается наиболее оптимальным. При этом с ростом температуры выше указанного диапазона происходит увеличение содержания полиметилбензолов в реакционной смеси, а также полиароматических соединений.

5 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

5.1 Физико-химические характеристики цеолита H-ZSM-5

[А3] Щелочная модификация алюмосиликатов является эффективным методом изменения их структурных характеристик. Проведена обработка цеолита H-ZSM-5 (HKC) раствором гидроксида натрия в соответствии с методической частью диссертации. Были получены образцы цеолитов – ZSM-0.01M, ZSM-0.05M, ZSM-0.1M, ZSM-0.2M, ZSM-0.6M, ZSM-1M, характеристики которых приведены на рисунках 4.1-4.5.

Щелочная обработка цеолита ZSM-5 (Рисунок 15) способствует росту площади поверхности мезопор и уменьшению площади поверхности микропор. В связи с этим можно сделать вывод о частичной деструкции микропор, при этом для образца цеолита обработанного 1М раствором гидроксида натрия также наблюдается уменьшение площади поверхности мезопор.



Рисунок 15 – Зависимость площади микро и мезопор для образцов цеолита H-ZSM-5 обработанных щелочью

Распределение объёма пор от их диаметра для модифицированных цеолитов приведено на рисунке 16. С повышением концентрации NaOH с 0.01 до 0.6М происходит увеличение объема пор с диаметром 5-7 нм, в то время как последующее повышение концентрации будет способствовать коллапсу мезопор. Это происходит из-за вымывания Si с поверхности катализатора.



Рисунок 16 - Распределение объема пор по размерам для цеолита ZSM-5 после модификации растворами NaOH

Рисунок 17 показывает, что снижение соотношения Si/Al получается из-за частичного растворения SiO₂, а также вымывания оксида с поверхности микропор, однако именно за счет этого и происходит образование мезопор.





[A1] Количество активных кислотных бренстедовских центров (Рисунок 18) при щелочной обработке цеолита H-ZSM-5 уменьшается на 30 %, при этом соотношение

сильных и слабых бренстедовских активных центров (Рисунок 19) изменяется незначительно и варьируется в диапазоне 2.075-2.125, в среднем составляя 2.1.



Рисунок 18 – Изменение количества бренстедовских активных центров для образцов цеолитов, обработанных гидроксидом натрия



Рисунок 19 – Изменение соотношения слабых и сильных бренстедовсих активных центров для образцов цеолитов, обработанных гидроксидом натрия

5.2 Трансформация метанола в углеводороды на образцах H-ZSM-5

[B6] Обработка исходного цеолита щелочью с концентрацией 0.01М до 0.2М привела к увеличению скорости трансформации метанола с 0.09 кг(CH₃OH)/(кг(Kat)×ч) до 0.12 кг(CH₃OH)/(кг(Kat)×ч) (Рисунок 20), а также к увеличению конверсии метанола с 40% до 60% (Рисунок 21). При увеличении концентрации NaOH до 1М произошло значительное снижение скорости трансформации метанола до 0.03 кг(CH₃OH)/(кг(Kat)×ч)(Рисунок 20) и значительное снижение конверсии метанола до 15% (Рисунок 21), что является следствием выщелачивания алюминия с поверхности активных центров.



Рисунок 20 - Зависимость скорости трансформации метанола от удельного количества конвертированного метанола для образцов цеолита, обработанных гидроксидом натрия, (m(Kat)=7.1г, t=350°C)



Рисунок 21 - Зависимость конверсии метанола от удельного количества конвертированного метанола при тестировании образцов цеолита H-ZSM-5-HKC обработанных гидроксидом натрия, (m(Kat)=7.1г, t=350⁰C)

Обработка цеолита раствором NaOH привела к росту скорости образования продуктов (Рисунок 22) с 0.025 кг(Угл.)/(кг(Кат)ч) до 0.065 кг(Угл.)/(кг(Кат)ч) при увеличении концентрации щелочи с 0.01 до 0.2М. Дальнейшее увеличение концентрации щелочи до 1М приводит к снижению скорости накопления углеводородов до 0.015 кг(Угл.)/(кг(Кат)ч).



Рисунок 22 - Зависимость скорости накопления углеводородов от удельного количества конвертированного метанола при тестировании образцов цеолита обработанных NaOH, (m(Kat)=7.1г, t=350°C)

Селективность процесса по фракции (БТКЭПБ) бензол, толуол, ксилолы, этил, пропил и бутилбензол при обработке цеолитов щелочью составляет (рисунок 23) 25-30% по сравнению с исходным цеолитом (20-25%).



Рисунок 23 - Зависимость селективности трансформации метанола по фракции (БТКЭПБ) бензол, толуол, ксилолы, этил, пропил и бутилбензол от удельного количества конвертированного метанола при тестировании образцов катализаторов, обработанных гидроксидом натрия, (m(Kat)=7.1г, t=350⁰C)

Состав продуктов, соответствующий стационарной фазе процесса, указан в таблице 15 (приложение Б).

5.2.1 Влияние подачи метанола на выход углеводородов

Скорость подачи исходного сырья определяет объемную плотность заполнения каналов цеолита, что в свою очередь оказывает существенное влияние на селективность образования Для наиболее продуктов реакции. активного образца цеолита модифицированного 0.1М раствором щелочи были получены зависимости скорости трансформации метанола от количества конвертированного метанола при различных удельных расходах метанола (Рисунок 24). Скорость трансформация метанола при удельной скорости подачи метанола 0.1 кг(CH₃OH)/(кг(Кат)×ч) составляет 0.032 кг(CH₃OH)/(кг(Kat)×ч). При ее увеличении до 0.2 кг(CH₃OH)/(кг(Kat)×ч) наблюдается рост скорости трансформации метанола до 0.1 кг(CH₃OH)/(кг(Кат)×ч. Максимальная конверсия (Рисунок 25) наблюдается 0.2 метанола при удельном расходе метанола
кг(CH₃OH)/(кг(Кат)*ч), где достигает 45%, увеличение удельного расхода метанола до 0.3 кг(CH₃OH)/(кг(Кат)*ч) приводит к уменьшению конверсии метанола до 25%.



Рисунок 24 - Зависимость скорости трансформации метанола от удельного количества конвертированного метанола при различной скорости подачи метанола (m(Kat)=7.1г,

t=350°С, Робщ=1 атм)



Рисунок 25 - Зависимость конверсии метанола от удельного количества конвертированного метанола, (m(Kat)=7.1г, t=350⁰C)

Также повышение удельной скорости подачи спирта до 0.3 кг(CH₃OH)/(кг(Kат)×ч) приводит к увеличению скорости накопления углеводородов с 0.012 до 0.048 кг(Угл)/(кг(Kат)×ч) (Рисунок 26) и к увеличению селективности процесса по накоплению фракции БТКЭПБ до 40% (Рисунок 27).



Рисунок 26 - Зависимость скорости образования углеводородов от количества трансформированного метанола при изменении удельной скорости подачи метанола,

 $(m(Kat)=7.1r, t=350^{\circ}C)$



Рисунок 27 - Зависимость селективности образования фракции БТКЭПБ от удельного количества конвертированного метанола при варьировании удельной скорости подачи метанола, m(Kat)=7.1г, t=350⁰C)

В таблице 16 представлен углеводородный состав проб, образовавшихся в процессе трансформации метанола (приложение Б).

5.2.2 Влияние инертного газа на процесс трансформации метанола

Введение инертного газа позволяет уменьшить объемную плотность заполнения каналов реагирующими молекулами, и тем самым уменьшить частоту столкновений реагирующих молекул. Однако внесение инертного газа не приводит к переходу диффузии в Кнудсеновскую область, что является результатом простого замещения части реагирующих молекул инертным газом. За счет изменения скорости подачи азота были получены парциальное давление метанола равные 0.5 атм, 0.4 атм, 0.3 атм, 0.2 атм, 0.1 атм. Влияние парциального давления метанола было изучено с использованием цеолита ZSM-5 обработанного щелочью с концентрацией 0.2М. Зависимость скорости трансформации метанола от его парциального давления приведена на рисунке 28. Уменьшение парциального давления метанола с 0.5 до 0.1 атм приводит к уменьшению скорости трансформации метанола от 0.08 кг(CH₃OH)/(кг(Kaт)×ч до 0.03 кг(CH₃OH)/(кг(Kaт)×ч. Рисунок 29 демонстрирует наибольший рост конверсии спирта (15 - 45%) при росте давления спирта до 0.5 атм.



Рисунок 28 - Зависимость скорости трансформации метанола от удельного количества конвертированного метанола при варьировании парциального давления метанола при разбавлении среды азотом (m(Kar)=7.1г, t=350⁰C, P_{общ}=1 атм, W_{подачи}=0.2 кг(CH₃OH)/(кг(Kar)×ч))



Рисунок 29 - Зависимость конверсии метанола от удельного количества конвертированного метанола при варьировании парциального давления метанола при разбавлении среды азотом, (m(Kat)=7.1r, t=350°C, Wподачи=0.2 кг(CH₃OH)/(кг(Kat)×ч))

Увеличении парциального давления метанола до 0.5 атм (Рисунок 30) способствует увеличению скорости образования углеводородов до 0.035 кг(Угл.)/(кг(Кат)ч) и увеличению селективности процесса по фракции БТКЭПБ до 30% (Рисунок 31).



Рисунок 30 - Зависимость скорости образования углеводородов от удельного количества конвертированного метанола при варьировании парциального давления метанола при разбавлении среды азотом, (m(Kat)=7.1г, t=350°C, W_{подачи}=0.2 кг(CH₃OH)/(кг(Kat)×ч))



Рисунок 31 - Зависимость селективности образования фракции БТКЭПБ от удельного количества метанола при варьировании парциального давления диметилового эфира при разбавлении среды азотом, m(Kat)=7.1г, t=3500C, Wподачи=0.2 кг(CH₃OH)/(кг(Kat)×ч))

В таблице 17 (приложение Б) представлен состав продуктов, полученный при трансформации метанола. Повышение давления до 0.2 атм приводит к получению наибольшего количества продуктов ароматического ряда и заметного снижения продуктов алифатического ряда. Последующее увеличение давления до 0.5 атм демонстрирует снижение уже продуктов ароматического ряда.

Таким образом, для получения максимального количества фракции БТКЭПБ, ведение процесса конверсии метанола в углеводороды необходимо при парциальном давлении спирта - 0.2 атм.

5.2.3 Влияние температуры на трансформацию метанола

Температура является ключевым параметром, определяющим как скорость протекания химических процессов, так и их направление. Влияния температуры для процесса трансформации метанола было исследовано с использованием образца цеолита H-ZSM-5 обработанного 0.2M щелочи. На рисунке 32 приведены зависимости скорости трансформации метанола от количества конвертированного спирта. При температуре 250⁰C наблюдается минимальная скорость трансформации метанола в углеводороды. При достижении температуры 350 ⁰С происходит повышение скорости трансформации метанола и стабилизация его активности. При последующем увеличении температуры на 50 ⁰С наблюдается минимальный рост скорости конвертирования спирта.



Рисунок 32 - Влияние температуры на зависимость скорости трансформации метанола от удельного количества конвертированного метанола (m(Kat)=7.1г, t=350°C, W_{подачи}=0.2 кг(CH₃OH)/(кг(Kat)*ч))

Аналогичные закономерности наблюдаются и для зависимости конверсии метанола от количества конвертированного метанола при различной температуре (Рисунок 33). При температуре 250⁰C наблюдается минимальная конверсия метанола в углеводороды – 5%. При достижении температуры 350 ⁰C происходит повышение конверсии метанола до 45% и стабилизация его активности. Дальнейшее повышение температуры до 400 ⁰C приводит к незначительному увеличению конверсии метанола до 48-50%.



Рисунок 33 - Зависимость конверсии метанола от удельного количества конвертированного метанола при различных температурах, (m(Kar)=7.1г, t=350°C, W_{подачи}=0.2 кг(CH₃OH)/(кг(Kar)*ч))

Рисунок 34 демонстрирует рост скорости образования продуктов с 0.005 кг(Угл.)/(кг(Кат)ч) до 0.04 кг(Угл.)/(кг(Кат)ч) при повышении температуры с 250 до 350 °C. Однако при повышении температуры до 400°C наблюдается минимальный рост скорости образования продуктов до 0.048 кг(Угл.)/(кг(Кат)ч).



Рисунок 34 - Зависимость скорости образования углеводородов от удельного количества конвертированного метанола при различных температурах, (m(Kat)=7.1r, t=350⁰C, W_{подачи}=0.2 кг(CH₃OH)/(кг(Kat)*ч))

С увеличением температурного режима с 250 до 350⁰С наблюдается рост селективности образования следующих продуктов: бензол, толуол, ксилол, этил, пропил, бутилбензол (БТКЭПБ) с 0 до 35%, однако последующее повышение температуры на 50 ⁰С приводит к уменьшению селективности образования жидких углеводородов до 25%, что является следствием разрушения продуктов ароматического ряда.



Рисунок 35 - Зависимость селективности образования жидких углеводородов от удельного количества конвертированного метанола при различной температуре, m(Kat)=7.1г, t=350°C, W_{подачи}=0.2 кг(CH³OH)/(кг(Kat)*ч)

Температура оказывает существенное влияние на состав образующихся углеводородов (Таблица 18, приложение Б). При 250° С, основными продуктами реакции трансформации метанола являются газообразные углеводороды - метан, этан и пропан, при этом практически не наблюдаются тяжелые углеводороды. При повышении температуры на 100 °С происходит образование наибольшего количества ароматических углеводородов, а при последующем повышении температуры реакции еще на 50 °С наблюдается рост легких углеводородов в газовой фазе.

5.3 Трансформация этанола в углеводороды на образцах H-ZSM-5

Исследование этанола в качестве исходного субстрата было проведено с использованием цеолита H-ZSM-5 модифицированного гидроксидом натрия. Обработка

цеолита щелочью с концентрацией 0.01 M до 0.6 M привела к увеличению скорости трансформации спирта с 0.11 кг(C₂H₅OH)/(кг(Kaт)×ч) до 0.19 кг(C₂H₅OH)/(кг(Kaт)×ч) (Рисунок 36), а также к увеличению конверсии этанола с 30% до 75% (Рисунок 37). При концентрации NaOH до 1M произошло значительное снижение скорости трансформации этанола до 0.09 кг(C₂H₅OH)/(кг(Kaт)×ч) (Рисунок 36) и значительное снижение конверсии этанола до 35% (Рисунок 37).



Рисунок 36 - Зависимость скорости трансформации этанола от удельного количества конвертированного этанола для образцов цеолита, обработанных гидроксидом натрия, (m(Kat)=7.1г, t=350⁰C)



Рисунок 37 - Зависимость конверсии этанола от удельного количества конвертированного этанола при тестировании образцов цеолита H-ZSM-5-HKC обработанных гидроксидом натрия, (m(Kat)=7.1r, t=350⁰C)

С введением раствора щелочи с концентрацией от 0.01 до 0.6 М в катализатор наблюдается рост образования продуктов с 0.08 кг(Угл.)/(кг(Кат)ч) до 0.12 кг(Угл.)/(кг(Кат)ч), однако при последующем повышении концентрации NaOH до 1М происходит снижение скорости образования углеводородов до 0.05 кг(Угл.)/(кг(Кат)ч).



Рисунок 38 - Зависимость скорости накопления углеводородов от удельного количества конвертированного этанола при тестировании образцов цеолита обработанных NaOH, (m(Kat)=7.1г, t=350°C)

Обработка катализатора раствором NaOH позволила достигнуть селективности 45 – 47% для следующих продуктов: бензол, толуол, ксилол, этил, пропил, бутилбензол (БТКЭПБ), при этом для исходного цеолита селективность образования вышеуказанной фракции составляет 25 - 27%.



Рисунок 39 - Зависимость селективности трансформации этанола по фракции БТКЭПБ от удельного количества конвертированного этанола при тестировании образцов цеолита, обработанных гидроксидом натрия, (m(Kat)=7.1 г, t=350⁰C)

В таблице 19 (приложение Б) приведен углеводородный состав проб соответствующей стационарной фазе процесса. Наблюдается рост количества этилбензола и диэтилбензола, а также снижение количества тяжелых углеводородов ароматического ряда С₁₀₊. Объяснение этому может быть облегчение диффузии углеводородов в порах цеолита.

5.3.1 Влияние подачи этанола на выход углеводородов в процессе трансформации этанола

Для наиболее активного в процессе трансформации этанола в углеводороды образца цеолита, модифицированного раствором NaOH с концентрацией 0.6 М, были определены зависимости скорости трансформации этанола от количества конвертированного этанола при различных удельных расходах спирта (Рисунок 40). Скорость трансформация этанола при удельной скорости подачи спирта 0.1 кг(C₂H₅OH)/(кг(KaT)×ч) составляет 0.041 кг(C₂H₅OH)/(кг(KaT)×ч). При ее увеличении до 0.3 кг(C₂H₅OH)/(кг(KaT)×ч) наблюдается рост скорости трансформации этанола до 0.15 кг(C₂H₅OH)/(кг(KaT)×ч. Максимальная конверсия этанола (Рисунок 41) наблюдается при удельном расходе этанола 0.25

кг(C₂H₅OH)/(кг(Кат)*ч), где достигает 55%, увеличение удельного расхода этанола до 0.3 кг(C₂H₅OH)/(кг(Кат)*ч) приводит к уменьшению конверсии спирта до 55%.



Рисунок 40 - Зависимость скорости трансформации этанола от удельного количества конвертированного этанола при различной скорости подачи этанола (m(Kat)=7.1г,

t=350°С, Робщ=1 атм)



Рисунок 41 - Зависимость конверсии этанола от удельного количества конвертированного этанола, (m(Kat)=7.1г, t=350⁰C)

Также увеличение удельной скорости подачи этанола до 0.3 кг(C₂H₅OH)/(кг(Kaт)×ч) к увеличению скорости накопления углеводородов с 0.02 до 0.09 кг(Угл)/(кг(Kaт)×ч) (Рисунок 42) и к увеличению селективности процесса по накоплению фракции БТКЭПБ до 35% (Рисунок 43).



Рисунок 42 - Зависимость скорости образования углеводородов от количества трансформированного этанола при изменении удельной скорости подачи этанола,

 $(m(Kar)=7.1r, t=350^{\circ}C)$



Рисунок 43 - Зависимость селективности образования фракции БТКЭПБ от удельного количества конвертированного этанола при варьировании удельной скорости подачи этанола, m(Kat)=7.1г, t=350⁰C)

Состав продуктов, соответствующий стационарной фазе процесса трансформации этанола при варьировании скорости подачи этанола продемонстрирован в таблице 20 (приложение Б). Наблюдается увеличение массового содержания бензола, этилбензола и диэтилбензола по сравнению с трансформацией метанола.

5.3.2 Влияние инертного газа на процесс трансформации этанола

Для уменьшения объемной плотности заполнения каналов реагирующими молекулами, и уменьшия частоты столкновений реагирующих молекул, реакционная среда заполнялась инертным газом. Однако внесение инертного газа не приводит на прямую к переходу режима диффузии в Кнудсеновскую область, что является результатом простого замещения части реагирующих молекул инертным газом. За счет изменения скорости подачи азота были получены парциальное давление этанола равные 0.5 атм, 0.4 атм, 0.3 атм, 0.2 атм, 0.1 атм. Влияние парциального давления этанола было изучено с использованием цеолита ZSM-5 обработанного щелочью с концентрацией 0.6 М. Зависимость скорости трансформации этанола от его парциального давления приведена на рисунке 44. Снижение давления этанола с 0.5 до 0.1 атм приводит к уменьшению скорости трансформации этанола от 0.13 кг(C₂H₅OH)/(кг(Kat)×ч до 0.05 кг(C₂H₅OH)/(кг(Kat)×ч. При повышении парциального давления этанола с 83% до 60%



Рисунок 44 - Зависимость скорости трансформации этанола от удельного количества конвертированного этанола при варьировании парциального давления этанола при разбавлении среды азотом (m(Kar)=7.1г, t=350⁰C, P_{общ}=1 атм, W_{подачи}=0.2 кг(C₂H₅OH)/(кг(Kar)×ч))



Рисунок 45 - Зависимость конверсии этанола от удельного количества конвертированного этанола при варьировании парциального давления этанола при разбавлении среды азотом, (m(Kat)=7.1r, t=350°C, Wподачи=0.2 кг(C₂H₅OH)/(кг(Kat)×ч))

Рисунок 46 показывает, что при повышении давления этанола до 0.5 атм наблюдается рост скорости образования углеводородов до 0.035 кг(Угл.)/(кг(Кат)ч), однако при этом происходит снижение селективности процесса по фракции БТКЭПБ до 37% (Рисунок 47).



Рисунок 46 - Зависимость скорости образования углеводородов от удельного количества конвертированного этанола при варьировании парциального давления этанола при разбавлении среды азотом, (m(Kat)=7.1г, t=350⁰C, W_{подачи}=0.2 кг(C₂H₅OH)/(кг(Kat)×ч))



Рисунок 47 - Зависимость селективности образования фракции БТКЭПБ от удельного количества этанола при варьировании парциального давления этанола при разбавлении среды азотом, m(Kat)=7.1г, t=350^oC, Wподачи=0.2 кг(C₂H₅OH)/(кг(Kat)×ч))

Таблица 21 (приложение Б) показывает влияние давления этанола на количество полученных продуктов. С ростом давления спирта до 0.5 атм происходит заметное повышение количества продуктов ароматического ряда, в частности фракции БТКЭПБ, однако на ряду с этим происходит снижение количество продуктов алифатического ряда.

Таким образом, при парциальном давлении этанола равном 0.2 атм наблюдается значительное количество продуктов фракции БТКЭПБ.

5.3.3 Влияние температуры на процесс трансформации этанола

Опыты по воздействию температуры на процесс конвертирования этанола проводились с использованием цеолита H-ZSM-5 обработанного 0.6 М щелочи. Температурные зависимости скорости конвертирования этанола от его количества (рисунок 58) демонстрируют минимальную скорость трансформации этанола углеводороды при 250 0 С, рост скорости конвертирования этанола и стабилизация его активности при 350 0 С и небольшой рост происходит с повышением температуры до 400 0 С.



Рисунок 48 - Влияние температуры на зависимость скорости трансформации этанола от удельного количества конвертированного этанола (m(Kat)=7.1г, t=350°C, W_{подачи}=0.2 кг(C₂H₅OH)/(кг(Kat)*ч))

Аналогичные закономерности наблюдаются и для зависимости конверсии этанола от количества конвертированного этанола при различной температуре (Рисунок 49). При температуре 250^oC наблюдается минимальная конверсия этанола в углеводороды – 7%. При достижении температуры 350 ^oC происходит повышение конверсии этанола до 60% и стабилизация его активности. Дальнейшее повышение температуры до 400 ^oC приводит к незначительному увеличению конверсии этанола до 70-74%.



Рисунок 49 - Зависимость конверсии этанола от удельного количества конвертированного этанола при различных температурах, (m(Kat)=7.1r, t=350°C, W_{подачи}=0.2 кг(C₂H₅OH)/(кг(Kat)*ч))

Рисунок 50 показывает, что основной рост скорости образования углеводородов с 0.01 кг(Угл.)/(кг(Кат)ч) до 0.08 кг(Угл.)/(кг(Кат)ч) наблюдается в температурном диапазоне от 250 до 350 °C, однако последующее повышение температуры приводит к небольшому повышению скорости образования углеводородов до 0.09 кг(Угл.)/(кг(Кат)ч.



Рисунок 50 - Зависимость скорости образования углеводородов от удельного количества конвертированного этанола при различных температурах, (m(Kat)=7.1г, t=350°C, W_{подачи}=0.2 кг(C₂H₅OH)/(кг(Kat)*ч))

Повышение температуры с 250°С до 350°С (Рисунок 51). приводит к увеличению селективности образования фракции БТКЭПБ с 5 % до 40%. При увеличении температуры до 400°С происходит некоторое увеличение селективности образования фракции БТКЭПБ до 50%, что является следствием деструкции ароматических углеводородов.



Рисунок 51 - Зависимость селективности образования фракции БТКЭПБ от удельного количества конвертированного этанола при различной температуре, m(Kat)=7.1г, t=350°C, W_{подачи}=0.2 кг(C₂H₅OH)/(кг(Kat)*ч)

Температура оказывает существенное влияние на состав образующихся углеводородов (Таблица 22, приложение Б). При 250° С, основными продуктами реакции трансформации этанола являются газообразные углеводороды – этилен, метан, этан и пропан, при этом практически не наблюдаются тяжелые углеводороды. Наблюдается образование преимущественно газообразных продуктов – алканов С₁ – С₃ и этилена. Более тяжелые углеводороды С₅₊ при данной температуре наблюдаются в незначительном количестве. При повышении температуры на 100 ^оС происходит образование наибольшего количества ароматических углеводородов, а при последующем повышении температуры реакции еще на 50 ^oC наблюдается рост легких углеводородов в газовой фазе.

5.4 Трансформация изопропанола в углеводороды на образцах H-ZSM-5

Изопропиловый спирт является более крупной молекулой по сравнению с метанолом и этанолом, что обуславливает более низкие значения коэффициентов диффузии, что в свою очередь обуславливает необходимость улучшения диффузионных

характеристик используемого цеолита. Исследование изопропилового спирта в качестве исходного субстрата было проведено с использованием цеолита H-ZSM-5 модифицированного гидроксидом натрия. Обработка цеолита щелочью с концентрацией 0.01 М до 0.6 М привела к увеличению скорости трансформации изопропанола с 0.14 $\kappa \Gamma(C_3H_7OH)/(\kappa \Gamma(Kat) \times 4)$ до 0.3 $\kappa \Gamma(C_3H_7OH)/(\kappa \Gamma(Kat) \times 4)$ (Рисунок 52), а также к увеличению конверсии изопропанола с 35% до 75% (Рисунок 53). При концентрации NaOH до 1 М произошло значительное снижение скорости трансформации изопропанола до 0.09 кг(C₃H₇OH)/(кг(Kат)×ч) (Рисунок 52) и значительное снижение конверсии изопропанола до 35% (Рисунок 53).



Рисунок 52 - Зависимость скорости трансформации изопропанола от удельного количества конвертированного изопропанола для образцов цеолита обработанных гидроксидом натрия, (m(Kat)=7.1г, t=350⁰C)



Рисунок 53 - Зависимость конверсии изопропанола от удельного количества конвертированного изопропанола при тестировании образцов цеолита H-ZSM-5-HKC обработанных гидроксидом натрия, (m(Kat)=7.1г, t=350⁰C)

Обработка цеолита раствором NaOH также способствовала увеличению скорости образования углеводородов с 0.1 кг(Угл.)/(кг(Кат)ч) до 0.22 кг(Угл.)/(кг(Кат)ч) при увеличении концентрации щелочи с 0.01 до 0.6 М. Дальнейшее увеличение концентрации щелочи до 1 М приводит к снижению скорости накопления углеводородов до 0.045 кг(Угл.)/(кг(Кат)ч).



Рисунок 54 - Зависимость скорости накопления углеводородов от удельного количества конвертированного изопропанола при тестировании образцов цеолита обработанных NaOH, (m(Kat)=7.1г, t=350°C)

Рисунок 55 показывает, что после обработки катализатора щелочью, селективность образования фракции БТКЭПБ находится от 50 до 55%, при этом для исходного цеолита селективность образования вышеуказанной фракции составляет 25 - 27%.



Рисунок 55 - Зависимость селективности трансформации изопропанола по фракции БТКЭПБ от удельного количества конвертированного изопропанола при тестировании образцов цеолита обработанных гидроксидом натрия, (m(Kat)=7.1г, t=350⁰C)

В таблице 23 (приложение Б) приведен углеводородный состав проб соответствующей стационарной фазе процесса трансформации изопропанола в углеводороды. Необходимо отметить низкое содержание легколетучих газов в составе углеводородных продуктов, при этом содержание тяжелых алифатических и ароматических соединений достаточно высокое. Наблюдается уменьшение массового содержания ароматических и алифатических углеводородов с числом углеродных атомов более шести при обработке цеолита щелочью, что может быть объяснено облегчением диффузии углеводородов в порах цеолита.

5.4.1 Влияние подачи изопропанола на выход углеводородов в процессе трансформации изопропанола

Для наиболее активного в процессе трансформации изопропанола в углеводороды образца цеолита модифицированного 0.6 М раствором гидроксида натрия были определены зависимости скорости трансформации изопропанола от количества конвертированного изопропанола при различных удельных расходах изопропанола (Рисунок 56). Скорость трансформации изопропанола при удельной скорости подачи изопропанола 0.1 кг(C₃H₇OH)/(кг(Kat)×ч) составляет 0.05 кг(C₃H₇OH)/(кг(Kat)×ч). При ее увеличении до 0.3 кг(C₃H₇OH)/(кг(Kat)×ч) происходит повышение скорости конвертирования спирта до 0.2 кг(C₃H₇OH)/(кг(Kat)×ч). Максимальная конверсия изопропанола (Рисунок 57) наблюдается при удельном расходе изопропанола 0.25 кг(C₃H₇OH)/(кг(Kat)×ч), где достигает 75%, увеличение удельного расхода изопропанола до 0.3 кг(C₃H₇OH)/(кг(Kat)×ч) приводит к уменьшению конверсии изопропанола до 73%.



Рисунок 56 - Зависимость скорости трансформации пропанола от удельного количества конвертированного пропанола при различной скорости подачи этанола (m(Kat)=7.1г, t=350°C, P_{общ}=1 атм)



Рисунок 57 - Зависимость конверсии изопропанола от удельного количества конвертированного изопропанола, (m(Kat)=7.1г, t=350⁰C)

97

Также увеличение удельной скорости подачи изопропанола до 0.3 кг(C₃H₇OH)/(кг(Kat)×ч) к увеличению скорости накопления углеводородов с 0.0 до 0.16 кг(Угл)/(кг(Kat)×ч) (Рисунок 58) и к увеличению селективности процесса по накоплению фракции БТКЭПБ до 60% (Рисунок 59).



Рисунок 58 - Зависимость скорости образования углеводородов от количества трансформированного изопропанола при изменении удельной скорости подачи



изопропанола, (m(Kaт)=7.1г, t=350⁰C)

Рисунок 59 - Зависимость селективности образования фракции БТКЭПБ от удельного количества конвертированного изопропанола при варьировании удельной скорости подачи изопропанола, m(Kat)=7.1r, t=350⁰C)

В таблице 24 (приложение Б) представлен углеводородный состав проб, полученных в процессе трансформации изопропанола при варьировании скорости подачи изопропанола. Наблюдается увеличение массового содержания легких углеводородов включая пропан и пропен при увеличении удельной скорости подачи изопропанола.

5.4.2 Влияние инертного газа на процесс трансформации изопропанола

За счет изменения скорости подачи азота были получены парциальное давление изопропанола равные 0.5 атм, 0.4 атм, 0.3 атм, 0.2 атм, 0.1 атм. Влияние парциального давления изопропанола было изучено с использованием цеолита ZSM-5 обработанного щелочью с концентрацией 0.6 М. Зависимость скорости трансформации изопропанола от его парциального давления приведена на рисунке 60. Уменьшение парциального давления изопропанола с 0.5 до 0.1 атм приводит к уменьшению скорости трансформации изопропанола от 0.18 кг(C₃H₇OH)/(кг(Kat)×ч до 0.07 кг(C₃H₇OH)/(кг(Kat)×ч, однако увеличение давления спирта до 0.5 атм способствует повышению конверсии изопропанола с 18% до 42%



Рисунок 60 - Зависимость скорости трансформации изопропанола от удельного количества конвертированного изопропанола при варьировании парциального давления изопропанола при разбавлении среды азотом (m(Kat)=7.1r, t=350°C, P_{oбщ}=1 атм, W_{подачи}=0.4 кг(C₃H₇OH)/(кг(Kat)×ч))



Рисунок 61 - Зависимость конверсии изопропанола от удельного количества конвертированного изопропанола при различном давлении изопропанола при разбавлении среды азотом, (m(Kat)=7.1г, t=350°C, Wподачи=0.2 кг(C₃H₇OH)/(кг(Kat)×ч))

Рисунок 62 показывает, что при повышении давления изопропанола до 0.5 атм наблюдается рост скорости образования углеводородов до 0.14 кг(Угл.)/(кг(Кат)ч), однако при этом происходит снижение селективности процесса по фракции БТКЭПБ до 42% (Рисунок 63).



Рисунок 62 - Зависимость скорости образования углеводородов от удельного количества конвертированного изопропанола при варьировании парциального давления изопропанола при разбавлении среды азотом, (m(Kat)=7.1г, t=350⁰C, W_{подачи}=0.2 кг(C₃H₇OH)/(кг(Kat)×ч))



Рисунок 63 - Зависимость селективности образования фракции БТКЭПБ от удельного количества изопропанола при варьировании парциального давления изопропанола при разбавлении среды азотом, m(Kat)=7.1г, t=350°C, Wподачи=0.2 кг(C₃H₇OH)/(кг(Kat)×ч))

101

В таблице 25 (приложение Б) показан состав углеводородов, полученных в результате конверсии изопропанола в углеводороды при парциальном давлении спирта 0.5 атм. Повышение давления привело к увеличению количества продуктов ароматического ряда, однако это же привело к снижению образования продуктов алифатического ряда.

Таким образом, при парциальном давлении изопропанола равном 0.2 атм наблюдается значительное количество продуктов фракции БТКЭПБ.

5.4.3 Влияние температуры на процесс трансформации изопропанола

Влияния температуры для процесса трансформации изопропанола было исследовано с использованием образца цеолита H-ZSM-5 обработанного 0.6 М щелочи. На рисунке 64 приведены зависимости скорости трансформации изопропанола от количества конвертированного изопропанола. При температуре 250°C наблюдается минимальная скорость трансформации изопропанола в углеводороды. При достижении температуры 350 °C происходит повышение скорости трансформации изопропанола и стабилизация его активности. Дальнейшее повышение температуры до 400 °C приводит к незначительному увеличению скорости трансформации изопропанола.



Рисунок 64 - Влияние температуры на зависимость скорости трансформации изопропанола от удельного количества конвертированного изопропанола (m(Kat)=7.1г, t=350⁰C, W_{подачи}=0.4 кг(C₃H₇OH)/(кг(Kat)*ч))

Аналогичные закономерности наблюдаются и для зависимости конверсии изопропанола от количества конвертированного изопропанола при различной температуре (Рисунок 65). При температуре 250° C наблюдается минимальная конверсия изопропанола в углеводороды – 5%. По мере увеличения температуры до 350° C конверсия изопропанола увеличивается до 39%, а при повышении температуры на 50° C интенсивность увеличения конверсии падает и составляет лишь49%.



Рисунок 65 - Зависимость конверсии изопропанола от удельного количества конвертированного изопропанола при различных температурах, (m(Kat)=7.1r, t=350°C, W_{подачи}=0.4 кг(C₃H₇OH)/(кг(Kat)*ч))

Рисунок 66 показывает, что с повышением температуры с 250°C до 350°C образование продуктов происходит быстрее - с 0.018 кг(Угл.)/(кг(Кат)ч) до 0.1 кг(Угл.)/(кг(Кат)ч). При этом последующее повышение температуры до 400°C показывает менее интенсивное увеличение скорости образования продуктов.



Рисунок 66 - Зависимость скорости образования углеводородов от удельного количества конвертированного изопропанола при различных температурах, (m(Kat)=7.1г, t=350°C, W_{подачи}=0.4 кг(C₃H₇OH)/(кг(Kat)*ч))

Повышение температуры с 250°С до 350°С (Рисунок 67) приводит к увеличению селективности образования фракции БТКЭПБ с 5 % до 30%. При увеличении температуры до 400°С происходит некоторое увеличение селективности образования фракции БТКЭПБ до 35%, что является следствием деструкции ароматических углеводородов.



Рисунок 67 - Зависимость селективности образования фракции БТКЭПБ от удельного количества конвертированного изопропанола при различной температуре, m(Kat)=7.1г, t=350⁰C, W_{подачи}=0.4 кг(C₃H₇OH)/(кг(Kat)*ч)

Температура оказывает существенное влияние на состав образующихся в процессе трансформации изопропилового спирта углеводородов (Таблица 26, приложение Б). При 250⁰C, основными продуктами реакции трансформации пропанола являются газообразные углеводороды – метан, пропан, пропен, при этом практически не наблюдаются тяжелые углеводороды. С увеличением температуры до 350⁰C происходит образование значительного количества аренов. Дальнейшее повышение температуры до 400⁰C к увеличению содержания в газовой фазе легких углеводородов.

5.5 Трансформация бутанола в углеводороды на образцах H-ZSM-5

Исследование бутилового спирта в качестве исходного субстрата было проведено с использованием цеолита H-ZSM-5 модифицированного гидроксидом натрия. Обработка цеолита щелочью с концентрацией 0.01 M до 0.6 M привела к увеличению скорости трансформации бутанола с 0.16 кг(C₄H₉OH)/(кг(Kat)×ч) до 0.37 кг(C₄H₉OH)/(кг(Kat)×ч) (Рисунок 68), а также к увеличению конверсии бутанола с 42% до 90% (Рисунок 69). При увеличении концентрации NaOH до 1 M произошло значительное снижение скорости

трансформации бутанола до 0.19 кг(C₄H₉OH)/(кг(Кат)×ч) (Рисунок 68) и значительное снижение конверсии бутанола до 50%.



Рисунок 68 - Зависимость скорости трансформации бутанола от удельного количества конвертированного бутанола для образцов цеолита, обработанных гидроксидом натрия, (m(Kat)=7.1г, t=350°C)



Рисунок 69 - Зависимость конверсии бутанола от удельного количества конвертированного бутанола при тестировании образцов цеолита H-ZSM-5-HKC обработанных гидроксидом натрия, (m(Kat)=7.1r, t=350⁰C)

При обработке катализатора раствором щелочи наблюдается рост скорости образования углеводородов с 0.15 кг(Угл.)/(кг(Кат)ч) до 0.29 кг(Угл.)/(кг(Кат)ч) с увеличением концентрации NaOH с 0.01 до 0.6 М. При последующем повышении концентрации щелочи до 1 М происходит снижение скорости образования углеводородов до 0.14 кг(Угл.)/(кг(Кат)ч).



Рисунок 70 - Зависимость скорости накопления углеводородов от удельного количества конвертированного бутанола при тестировании образцов цеолита обработанных NaOH, (m(Kat)=7.1г, t=350°C)

Обработка катализатора щелочью позволила получить селективность процесса по фракции БТКЭПБ 50 - 60% (рисунок 71), в то время как катализатор без обработки для данной фракции показывал лишь 30 - 35%.



Рисунок 71 - Зависимость селективности трансформации бутанола по фракции БТКЭПБ от удельного количества конвертированного бутанола при тестировании образцов цеолита, обработанных гидроксидом натрия, (m(Kat)=7.1г, t=350⁰C)

В таблице 27 (приложение Б) приведен углеводородный состав проб соответствующей стационарной фазе процесса трансформации бутанола в углеводороды. Необходимо отметить низкое содержание легколетучих газов в составе углеводородных продуктов, при этом содержание тяжелых алифатических и ароматических соединений достаточно высокое. Наблюдается уменьшение массового содержания ароматических и алифатических углеводородов с числом углеродных атомов более шести при обработке цеолита щелочью, что может быть объяснено облегчением диффузии углеводородов в порах цеолита.

5.5.1 Влияние подачи бутанола на выход углеводородов в процессе трансформации бутанола

Для образца цеолита модифицированного 1 М раствором гидроксида натрия были определены зависимости скорости трансформации бутанола от количества конвертированного бутанола при различных удельных расходах бутанола (Рисунок 72). Скорость трансформация бутанола при удельной скорости подачи бутанола 0.1
$\kappar(C_4H_9OH)/(\kappar(Kat)\times u)$ составляет 0.07 кг(C_4H_9OH)/(кг(Kat)\times u). При ее увеличении до 0.25 кг(C_4H_9OH)/(кг(Kat)\times u) происходит увеличение скорости трансформации бутанола до 0.15 кг(C_4H_9OH)/(кг(Kat)\times u). Последующий рост удельной скорости подачи бутанола не влияет значительно на его скорость превращения. Максимальная конверсия бутанола (Рисунок 73) наблюдается при удельном расходе бутанола 0.1 кг(C_4H_9OH)/(кг(Kat)\times u), где достигает 70%, увеличение удельного расхода бутанола до 0.3 кг(C_4H_9OH)/(кг(Kat)\times u) приводит к уменьшению конверсии бутанола до 50%.



Рисунок 72 - Зависимость скорости трансформации бутанола от удельного количества конвертированного бутанола при различной скорости подачи бутанола (m(Kat)=7.1г,

t=350⁰C, Робщ=1 атм)



Рисунок 73 - Зависимость конверсии бутанола от удельного количества конвертированного бутанола, (m(Kat)=7.1г, t=350⁰C)

Также увеличение удельной скорости подачи бутанола до 0.3 кг(C4H₉OH)/(кг(Kat)×ч) к увеличению скорости накопления углеводородов с 0.06 до 0.12 кг(Угл)/(кг(Kat)×ч) (Рисунок 74) и селективность процесса по фракции БТКЭПБ при этом уменьшается до 40% (Рисунок 75), что связано с накоплением легких углеводородов в реакционной массе.



Рисунок 74 - Зависимость скорости образования углеводородов от количества трансформированного бутанола при изменении удельной скорости подачи бутанола,

 $(m(Kat)=7.1r, t=350^{\circ}C)$



Рисунок 75 - Зависимость селективности образования фракции БТКЭПБ от удельного количества конвертированного бутанола при варьировании удельной скорости подачи бутанола, m(Kat)=7.1г, t=350⁰C)

В таблице 28 (приложение Б) представлен углеводородный состав проб соответствующей стационарной фазе процесса трансформации бутанола при варьировании скорости подачи бутанола. Наблюдается увеличение массового содержания легких углеводородов включая метан, бутан и бутен при увеличении удельной скорости подачи бутанола.

5.5.2 Влияние инертного газа на процесс трансформации бутанола

За счет изменения скорости подачи азота были получены парциальное давление бутанола равные 0.5 атм, 0.4 атм, 0.3 атм, 0.2 атм, 0.1 атм. Влияние парциального давления бутанола было изучено с использованием цеолита ZSM-5 обработанного щелочью с концентрацией 0.6 М. Зависимость скорости трансформации бутанола от его парциального давления приведена на рисунке 78. Уменьшение парциального давления бутанола с 0.5 до 0.1 атм приводит к уменьшению скорости трансформации бутанола от 0.17 кг(C4H₉OH)/(кг(Kaт)×ч до 0.07 кг(C4H₉OH)/(кг(Kaт)×ч. При повышении парциального давления бутанола до 0.5 атм происходит наблюдается увеличение конверсии бутанола с 42% до 63%



Рисунок 76 - Зависимость скорости трансформации бутанола от удельного количества конвертированного бутанола при варьировании парциального давления бутанола при разбавлении среды азотом (m(Kat)=7.1r, t=350⁰C, P_{общ}=1 атм, W_{подачи}=0.4 кг(C₄H₉OH)/(кг(Kat)×ч))



Рисунок 77 - Зависимость конверсии бутанола от удельного количества конвертированного бутанола при варьировании парциального давления бутанола при разбавлении среды азотом, (m(Kat)=7.1r, t=350°C, Wподачи=0.2 кг(C₃H₇OH)/(кг(Kat)×ч))

При повышении парциального давления бутанола до 0.5 атм (Рисунок 78) наблюдается увеличение скорости образования углеводородов до 0.145 кг(Угл.)/(кг(Кат)ч) и снижение селективности процесса по фракции БТКЭПБ до 36% (Рисунок 79).



Рисунок 78 - Зависимость скорости образования углеводородов от удельного количества конвертированного бутанола при варьировании парциального давления бутанола при разбавлении среды азотом, (m(Kat)=7.1г, t=350⁰C, W_{подачи}=0.2 кг(C₄H₉OH)/(кг(Kat)×ч))



Рисунок 79 - Зависимость селективности образования фракции БТКЭПБ от удельного количества бутанола при варьировании парциального давления бутанола при разбавлении среды азотом, m(Kat)=7.1г, t=350°C, Wподачи=0.2 кг(C₄H₉OH)/(кг(Kat)×ч))

При повышении парциального давления бутанола до 0.5 атм (Таблица 29, приложение Б) наблюдается заметное увеличение содержания ароматических соединений, в том числе фракции БТКЭПБ, а также снижению содержания алифатических углеводородов.

5.5.3 Влияние температуры на процесс трансформации бутанола

Влияние температуры на процесс превращения бутанола было исследовано с использованием образца цеолита H-ZSM-5 обработанного 0.6 М щелочью. На рисунке 80 приведены зависимости скорости трансформации бутанола от количества конвертированного бутанола. При температуре 250° C наблюдается минимальная скорость трансформации бутанола в углеводороды. При достижении температуры 350° C происходит повышение скорости трансформации бутанола и стабилизация его активности. Дальнейшее повышение температуры до 400 ^oC приводит к незначительному увеличению скорости трансформации бутанола.



Рисунок 80 - Влияние температуры на зависимость скорости трансформации бутанола от удельного количества конвертированного бутанола (m(Kat)=7.1r, t=350°C, W_{полачи}=0.4 кг(C₄H₉OH)/(кг(Kat)*ч))

Аналогичные закономерности наблюдаются и для зависимости конверсии бутанола от количества конвертированного бутанола при различной температуре (Рисунок 81). При температуре 250° C наблюдается минимальная конверсия бутанола в углеводороды – 8%. При достижении температуры 350 °C происходит повышение конверсии бутанола до 43%. Дальнейшее повышение температуры до 400 °C приводит к незначительному увеличению конверсии бутанола до 59%.



Рисунок 81 - Зависимость конверсии бутанола от удельного количества конвертированного бутанола при различных температурах, (m(Kat)=7.1r, t=350°C, W_{подачи}=0.4 кг(C₄H₉OH)/(кг(Kat)*ч))

При повышении температуры с 250°С до 350°С происходит увеличение скорости образования углеводородов (Рисунок 82) с 0.03 кг(Угл.)/(кг(Кат)ч) до 0.15 кг(Угл.)/(кг(Кат)ч). Последующее повышение температуры до 400°С способствует увеличению скорости образования углеводородов до 0.2 кг(Угл.)/(кг(Кат)ч).



Рисунок 82 - Зависимость скорости образования углеводородов от удельного количества конвертированного бутанола при различных температурах, (m(Kat)=7.1r, t=350°C, W_{подачи}=0.4 кг(C4H9OH)/(кг(ат)*ч))

Повышение температуры с 250°С до 350°С (Рисунок 83). приводит к увеличению селективности образования фракции БТКЭПБ с 5 % до 28%. При увеличении температуры до 400°С происходит увеличение селективности образования фракции БТКЭПБ до 38%, что является следствием деструкции ароматических углеводородов.



Рисунок 83 - Зависимость селективности образования фракции БТКЭПБ от удельного количества конвертированного бутанола при различной температуре, m(Kat)=7.1г, t=350°C, W_{подачи}=0.4 кг(C₄H₉OH)/(кг(Kat)*ч)

Температура оказывает существенное влияние на состав образующихся в процессе трансформации бутилового спирта углеводородов (Таблица 30, приложение Б). При 250^oC, основными продуктами реакции трансформации бутанола являются газообразные углеводороды – метан, пропан, пропен, бутан, бутен при этом практически не наблюдаются тяжелые углеводороды. Увеличении температуры до 400^oC способствует максимальному накоплению углеводородов ароматического ряда.

5.6 Влияние условий проведения процесса и структурных характеристик цеолита на процесс трансформации спиртов в углеводороды

Сравнение особенностей взаимодействия спиртов на поверхности цеолита H-ZSM-5 позволяет определить как оптимальные условия проведения процесса, но также оценить физическую и химическую сущности вышеуказанного процесса. Для проведения сравнения, результаты экспериментов, приведенные в разделах 5.6.1 - 5.6.5 были систематизированы и приведены к виду удобному для сравнения.

5.6.1 Влияние температуры на процесс трансформации спиртов в углеводороды

Использование удельной скорости превращения спиртов позволило провести оценку влияния температуры на процесс трансформации спиртов в углеводороды. Удельная скорость была рассчитана в молях трансформированного спирта отнесенных на моль активных центров, находящихся на поверхности цеолита, за период протекания процесса равный один час. Из полученной зависимости для превращения спиртов, приведенной на рисунке 84, показывает, что происходит увеличение скорости превращения спиртов в ряду метанол, этанол, изопропанол, бутанол.



Рисунок 84 - Зависимость удельной скорости превращения спиртов от температуры проведения процесса (q=0,02 моль(спирта)/(моль(а.ц.)*ч)

Увеличение скорости трансформации в вышеуказанном ряду может быть обусловлено понижением энергии адсорбции вышеуказанных реагентов на поверхности активных центров цеолита, что в свою очередь способствует увеличению числа активных столкновений реагирующих молекул по механизму Элея-Риделя.

Зависимость селективности образования фракции БТКЭПБ для различных спиртов от температуры приведена на рисунке 85. Увеличение селективность происходит в ряду метанол, этанол, изопропанол и бутанол и достигает для бутанола 38% при температуре 400 ⁰C.



Рисунок 85 - Зависимость селективности процесса трансформации спиртов в углеводороды от температуры проведения процесса, (q=0,02 моль(спирта)/(моль(а.ц.)*ч)

Увеличение селективности процесса трансформации спиртов по фракции БТКЭПБ может быть обусловлено уменьшением энергии абсорбции вышеуказанных соединённый на поверхности активных центров цеолита.

5.6.2 Влияние парциального давления спирта на процесс трансформации спиртов в углеводороды

Результаты исследования влияния парциального давления спиртов на процесс их трансформации в углеводороды приведены на рисунке 86. Скорость трансформации спирта увеличивается в ряду метанол, этанол, пропанол, бутанол, при этом достигает своего максимального значения при парциальном давлении равном 0.5 атм.



Рисунок 86 - Зависимость скорости трансформации спиртов при варьировании парциального давления, (t=350^oC, q=0,02 моль(спирта)/(моль(а.ц.)*ч)

Увеличение парциального давления спиртов также оказывает большую роль на селективность образования фракции БТКЭПБ (Рисунок 87). Так селективность процесса увеличивается в ряду метанол, этанол, изопропанол, бутанол, при этом достигая своего максимального значения при 0,1 атм. Для увеличения выхода фракции БТКЭПБ необходимо проводить процесс при пониженном давлении.



Рисунок 87 - Зависимость селективности процесса трансформации спиртов при варьировании парциального давления, (t=350⁰C, q=0,02 моль(спирта)/(моль(а.ц.)*ч)

5.6.3 Влияние удельного расхода спирта на процесс трансформации спиртов в углеводороды

Увеличение удельной скорости подачи спиртов также оказывает существенной влияние на скорость их трансформации (Рисунок 88) и селективность (рисунок 89). Скорость трансформации спиртов и селективность образования фракции БТКЭПБ увеличивается в ряду метанол, этанол, изопропанол, бутанол, при этом максимальная скорость трансформации достигается при удельной скорости подачи спиртов 0.005 моль(спирта)/(моль(а.ц.)*ч), а максимальная селективность при скорости подачи спиртов 0.003 моль(спирта)/(моль(а.ц.)*ч).



119

Рисунок 88 - Зависимость скорости процесса трансформации спиртов при варьировании



удельной скорости подачи спирта, (t=350°C, p=1 атм.)

Рисунок 89 - Зависимость селективности процесса трансформации спиртов по фракции БТКЭПБ при варьировании удельной скорости подачи спирта, (t=350⁰C, p=1 атм.)

5.6.4 Влияние числа активных центров на процесс трансформации спиртов в углеводороды

Количество активных центров обычно оказывает существенное влияние на скорость протекания реакции. Так при увеличении числа активных центров в цеолите H-ZSM-5 от 0,8 до 1 моль/кг (Рисунки 90 и 91) наблюдается значительное увеличение скорости процесса и селективности по фракции БТКЭПБ. Дальнейшее увеличение числа активных центров до 1.23 моль/кг способствует снижению скорости трансформации спиртов и уменьшению селективности по фракции БТКЭПБ.



Рисунок 90 - Зависимость скорости процесса трансформации спиртов от количества активных центров на поверхности цеолита, (t=350⁰C, p=1 атм, q=0,02



моль(спирта)/(моль(а.ц.)*ч)

Рисунок 91 - Зависимость селективности процесса по фракции БТКЭПБ от количества активных центров на поверхности цеолита, (t=350⁰C, p=1 атм, q=0,02 моль(спирта)/(моль(а.ц.)*ч).

Традиционно скорость процесса растет или остается неизменной при увеличении числа активных центров, однако в данном случае наблюдается зависимость с выраженным максимумом, что может быть обусловлено дополнительными влияющими факторами, в том числе более выраженной диффузией в случае высокой концентрации активных центров цеолита.

5.6.5 Влияние длины пор на процесс трансформации спиртов в углеводороды

Дифференциальная и интегральная длина пор может быть вычислена по формуле (14) [81],

$$L_{i} = N_{i} * l_{i} = V_{i} / \pi r_{i}^{2} = S_{i}^{2} / V_{i}$$
(14)

 Γ де L_i – длина поры, м

N_i – количество пор,

 l_i- длина единичной поры, м

 V_i – объем пор, м³/г;

 r_i – радиус единичной поры, м

 S_i – площадь поры, м²/г

Число пор может быть рассчитано с использованием формулы (14.1) [81],

$$\log[B_i] = \log(N_i b_i) \tag{14.1}$$

Где B_i - общая анизотропия системы;

b_i – индивидуальная анизотропия поры,

В свою очередь общая анизотропия может быть вычислена с помощью формулы 13.2 [81],

$$B_{i} = S_{i}^{3} / (V_{i}^{2} \ 16\pi) \tag{14.2}$$

В первом приближении возможно принять изотропность индивидуальной поры в связи с чем формула 13.1 может быть приведена к виду (13.3) [81],

$$\log[B_i] = \log(N_i) \tag{14.3}$$

При этом длина индивидуальных пор может быть вычислена по формуле (14.4) [81],

$$l_i = 16\pi V_i / S_i \tag{14.4}$$

Таким образом по данным t-графика для различных образцов цеолита H-ZSM-5, обработанных щелочью, рассчитанным значениям удельной скорости трансформации спиртов и селективности процесса по фракции БТКЭПБ были построены зависимости удельной скорости трансформации спиртов и селективности процесса от длины поры (Рисунок 92, 93).

Удельная скорость трансформации спиртов увеличивается в ряду метанол, этанол, изопропанол, бутанол. При длине пор меньше 50 нм наблюдается существенное уменьшение удельной скорости трансформации спиртов с 0,0024-0,004 моль(спирта)/(моль(а.ц.)*ч) до 0,0015 моль(спирта)/(моль(а.ц.)*ч) что может быть объяснено с позиции уменьшения количества активных столкновений в поре цеолита.



Рисунок 92 - Зависимость удельной скорости процесса трансформации спиртов от длины пор цеолита H-ZSM-5, (t=350°C, p=1 атм, q=0,02 моль(спирта)/(моль(а.ц.)*ч)

Увеличение длины поры цеолита больше 100 нм также приводит к менее значительному уменьшению удельной скорости трансформации спиртов до 0,003-0,0025 моль(спирта)/(моль(а.ц.)*ч), что в свою очередь является следствием увеличения диффузионных торможений в порах цеолита.

При длине пор меньше 50 нм происходит значительное снижение селективности превращения спиртов по фракции БТКЭПБ с 25-40% до 15-20%, что может быть легкостью диффузии промежуточных продуктов реакции с поверхности пор и невозможностью дальнейшего образования более тяжелых органических соединений.



Рисунок 93 - Зависимость селективности процесса трансформации спиртов по фракции БТКЭПБ от длины пор цеолита H-ZSM-5, (t=350°C, p=1 атм, q=0,02 моль(спирта)/(моль(а.ц.)*ч)

Увеличение длины поры цеолита больше 100 нм также способствует некоторому уменьшению селективности процесса трансформации спиртов до 10-30%, что в свою очередь является следствием увеличения диффузионных торможений в порах цеолита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

В соответствии с поставленной целью с использованием термодинамических и молекулярно-кинетических методов обоснован способ получения цеолита H-ZSM-5 для эффективного осуществления процессов трансформации спиртов в легкие углеводороды ароматического ряда. Из полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. По результатам термодинамического расчета равновесных составов углеродной фракции было определено, что в диапазоне температур от 300 до 350°С, наблюдалось максимальное количество легкой фракции ароматических углеводородов (бензол, толуол, ксилолы, диэтилбензол, этил, пропил, бутил замещенные бензолы). Повышение реакционной температуры выше 350°С способствует увеличению содержания олефинов, полизамещенных бензолов и полиароматических соединений.

2. В области объемной плотности заполнения каналов 5 - 15% наблюдается снижение доли этих столкновений типа "молекула-стенка" и "молекула активный-центр" и при объемной плотности заполнения каналов более 15% столкновения типа "молекула-молекула" начинают превалировать над остальными типами столкновений. В связи с чем для увеличения скорости протекания процессов трансформации спиртов возможно выделить две первые области с объемной плотностью заполнения каналов цеолита до 5% и до 15%.

3. Обработка цеолита щелочью NaOH привела к уменьшению площади поверхности микропор с 300 до 200 м²/г, а также уменьшению их длины со 160 нм до 40 нм, что в связи с чем произошло увеличение количества мезопор. Соотношение Si/Al так же уменьшилось с 90 до 15, тем не менее концентрация активных кислотных бренстедовсих центров уменьшилась незначительно с 1.2 моль/кг до 0.8 моль/кг. При увеличении концентрации целочи до 6 M, соотношение сильных и слабых бренстедовских активных центров возрастает с 2.100 до 2.125, а последующее увеличение концентрации щелочи до 1 M приводит к уменьшению соотношения до 2.115

4. Скорость трансформации спиртов и селективность образования фракции легких ароматических соединений увеличивается в ряду метанол, этанол, изопропанол и бутанол и достигает для максимальных значений 0,002-0,006 моль(спирта)/(моль(а.ц.)*ч) и 20-38% при температурах 350-400 ⁰C.

5. С повышением парциального давления спирта до 0.5 атм скорость процесса трансформации спиртов увеличивается с 0,0008 моль(спирта)/(моль(а.ц.)*ч) до 0,0042 моль(спирта)/(моль(а.ц.)*ч), однако при данном условии происходит снижение селективности процесса по легким ароматическим углеводородам.

6. Скорость трансформации спиртов и селективность образования фракции БТКЭПБ увеличивается в ряду метанол, этанол, изопропанол, бутанол, при этом максимальная скорость трансформации достигается при удельной скорости подачи спиртов 0.005 моль(спирта)/(моль(а.ц.)*ч), а максимальная селективность при скорости подачи спиртов 0.003 моль(спирта)/(моль(а.ц.)*ч).

7. При увеличении числа активных центров в цеолите H-ZSM-5 от 0,8 до 1 моль/кг происходит существенное увеличение как скорости процесса превращения спиртов в углеводороды, так и селективности по фракции БТКЭПБ. С увеличением числа активных центров до 1.23 моль/кг происходит некоторое снижение скорости превращения спиртов в углеводороды и уменьшению селективности по фракции БТКЭПБ.

8. При длине пор меньше 50 нм наблюдается существенное уменьшение удельной скорости трансформации спиртов с 0,0024-0,004 моль(спирта)/(моль(а.ц.)*ч) до 0,0015 моль(спирта)/(моль(а.ц.)*ч), также наблюдается существенное уменьшение селективности трансформации спиртов по фракции БТКЭПБ с 25-40% до 15-20%.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

A1. Brovko, R.V. Study of the effect of H-ZSM-5 zeolite acidity on the process of catalytic transformation of n-butanol into hydrocarbons / Brovko, R.V., Lakina, M.E., Sulman, M.G., Doluda, V.Yu. // ChemChemTech. – 2022. - T. 65. - № 4. – C. 87-92.

A2. Brovko, R.V. Conversion of methanol to olefins: state-of-the-art and prospects for development / Brovko, R.V., Sulman, M.G., Lakina, N.V., Doluda, V.Y. // Catalysis in Industry.
2022. - T. 14. - № 1. - C. 42-55.

A3. Doluda, V.Y. Modified zeolites in methanol to hydrocarbons transformation / Doluda, V.Y. Matveeva, V.G., Lakina N.V, Sulman, E.M., Sulman, M.G., Brovko R.V. // Chemical Engineering Transactions. – 2019. - T. 74. – C. 499-504.

A4. Brovko, R.V. Catalytic transformation of methanol on H-ZSM-5 zeolite under microfluidic flow conditions / Brovko, R.V., Mikhailov, S.P., Mushinsky, L.S., Lakina, M.E., Doluda, V.Yu. // ChemChemTech. – 2022. - T. 65. - № 3. – C. 67-73.

A5. Brovko, R.V. Evaluation of H-ZSM-5 deactivation during dimethyl ether to hydrocarbons transformation process / Brovko, R.V., Doluda, V.Yu., Latypova, A.R., Mushinsky, L.S., Sulman, M.G., Matveeva, V.G. // Chemical Engineering Transactions. – 2021. - T. 86. – C. 877-882.

A6. Doluda, V. Evaluation of liquid hydrocarbons formation and energy consumption in consecutive biomass and carbon feedstock to liquid hydrocarbons transformation process WSEAS / Doluda, V., Brovko, R., Tarasyuk, I., Filippov, D., Lefedova, O. // Transactions on Environment and Development. – 2019. - T. 15. – C. 139-143.

Б1. Долуда, В.Ю. Особенности формирования углеводородов на поверхности цеолита H-ZSM-5 / Долуда, В.Ю., Лакина, Н.В., Бровко, Р.В., Михайлов, С.П. // Научнотехнический вестник Поволжья. – 2018. - № 12. – С. 35-37.

Б2. Долуда, В.Ю. Исследование каталитической трансформации метанола с целью получения напряженных углеводородов в реакторе с нестационарным температурным полем / Долуда, В.Ю., Лакина, Н.В., Бровко, Р.В., Михайлов, С.П. // Научно-технический вестник Поволжья. – 2018. - № 9. – С. 22-24.

Б3. Долуда, В.Ю. Каталитический синтез 1,1' - бициклопропана конденсацией 1,3-бутадиена и диметилового эфира на поверхности цеолита H-ZSM-5 / Долуда, В.Ю., Лакина, Н.В., Бровко, Р.В., Михайлов, С.П. // Научно-технический вестник Поволжья. – 2018. - № 10. – С. 35-37.

B1. Brovko, R.V. Chromatographic and mass spectrometric determination of products in the catalytic transformation of ethanol // MENDELEEV 2021. Book of abstracts XII International Conference on Chemistry for Young Scientists. - Saint Petersburg. -2021. - C. 375.

B2. Doluda, V., Sulman, E., Brovko, R., Tarasyuk, I., Filippov, D., Lefedova, O. Comparison of hydrocarbons synthesis mathematical models for dimethyl ether catalytic transformation process // Journal of Physics: Conference Series. "International Conference on Mathematical Models and Computational Techniques in Science and Engineering". - 2019. – C. 12 - 18.

ВЗ. Долуда, В.Ю., Бровко, Р.В., Гиниатуллина, Н.Ф., Сульман, М.Г. Синтез напряженных углеводородов в процессе каталитической трансформации метанола // Современные технологии в машиностроении. Сборник статей XXI Международной научно-технической конференции. – 2017. – С. 71-74.

В4. Долуда, В.Ю. Каталитическая трансформация диметилового эфира в углеводороды на железо модифицированном цеолите H-ZSM-5 / Долуда, В.Ю., Лакина, H.B., Бровко, Р.В. // Бюллетень науки и практики. - 2019. - Т. 5. - №12. – С. 12 – 19.

В5. Дзюба, М.А. Определение характеристик поверхности Znмодифицированного цеолита типа H-ZSM-5 / Дзюба, М.А., Мушинский, Л.С., Бровко, Р.В., Долуда, В.Ю. // Бюллетень науки и практики. - 2020. - Т. 6. - №6. – С. 48 – 54.

В6. Михайлов, С.П. Дезактивация смешенного цеолита MFI-MORD в условиях микроструктурированных потоков в реакции трансформации метанола в углеводороды / Михайлов, С.П., Бровко, Р.В., Лакина, Н.В., Долуда, В.Ю. // Бюллетень науки и практики. - 2023. - Т. 9. - № 1. – С. 10-16.

В7. Бровко, Р.В. Конверсия метанола в олефины: современное состояние и перспективы развития / Бровко, Р.В., Сульман, М.Г., Лакина, Н.В., Долуда, В.Ю. // Катализ в промышленности. - 2021. - Т. 21. - №5. – С. 281 – 296.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sun, C. Synthesis of nano-sized SAPO-34 with morpholine-treated micrometerseeds and their catalytic performance in methanol-to-olefin reactions / Sun, C., et al. // Applied Catalysis A: General. - 2020. – C. 117 - 314.

2. Jiang, X. Conversion of methanol to light olefins over nanosized [Fe,Al]ZSM-5 zeolites: Influence of Fe incorporated into the framework on the acidity and catalytic performance / Jiang, X., et al. // Microporous and Mesoporous Materials. - 2018. - №263. – C. 243-250.

3. Nasser, G.A. OSDA-free chabazite (CHA) zeolite synthesized in the presence of fluoride for selective methanol-to-olefins / Nasser, G.A., et al. // Microporous and Mesoporous Materials. - 2019. - № 274. - C. 277-285.

4. Karakaya Yalcin, B. Fluoride-free synthesis of mesoporous [Al]-[B]-ZSM-5 using acetyltrimethylammonium bromide and methanol-to-olefin activity with high propene selectivity / Karakaya Yalcin, B. and Ipek, B. // Applied Catalysis A: General. - 2021. - №610. - C. 117 - 915.

5. Han, Z. Synthesis of hierarchical GaZSM-5 zeolites by a post-treatment method and their catalytic conversion of methanol to olefins / Han, Z., et al. // Microporous and Mesoporous Materials. - 2020. - $N_{2}302. - C. 110 - 194.$

6. Han, Z. Synthesis of gallium-containing ZSM-5 zeolites by the seed-induced method and catalytic performance of GaZSM-5 and AlZSM-5 during the conversion of methanol to olefins / Han, Z., et al. // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. - $2019. - N \le 103. - C. 149 - 159.$

7. Park, S. Synthesis of Ga-containing CON-type material and its catalytic performance in methanol-to-olefins reaction / Park, S., et al. // Catalysis Today. - 2020. - №352. – C. 175-182.

Huang, H. Insights into NH4-SAPO-34 preparation procedure: Effect of the number of ammonium exchange times on catalytic performance of Zn-modified SAPO-34 zeolite for methanol to olefin reaction / Huang, H., et al. // Microporous and Mesoporous Materials. - 2020.
 №295. – C. 109 - 171.

9. Tsunoji, N. Controlling hydrocarbon oligomerization in phosphorus-modified CHA zeolite for a long-lived methanol-to-olefin catalyst / Tsunoji, N., et al. // Applied Catalysis A: General. - 2021. - №620. - C. 118 - 176.

10. Azarhoosh, M.J. Performance analysis of ultrasound-assisted synthesized nanohierarchical SAPO-34 catalyst in the methanol-to-lights-olefins process via artificial intelligence methods / Azarhoosh, M.J., et al. // Ultrasonics Sonochemistry. - 2019. - №58. – C. 104 - 646. 11. Xue, Y. Regulating Al distribution of ZSM-5 by Sn incorporation for improving catalytic properties in methanol to olefins / Xue, Y., et al. // Applied Catalysis B: Environmental.
- 2021. - №280. - C. 119 - 391.

12. Hashemi, F. Polyoxometalate modified SAPO-34: A highly stable and selective catalyst for methanol conversion to light olefins / Hashemi, F., Taghizadeh, M., and Rami, M.D. // Microporous and Mesoporous Materials. - 2020. - №295. - 109 - 970.

13. Wang, X. Synthesis of SAPO-34 with modifying Si distribution by seed-assisted method and its excellent catalytic performance for methanol to olefins / Wang, X., et al. // Molecular Catalysis. - 2021. - $N_{2}499$. - C. 111 - 312.

14. Shi, Z. Tuning the ethylene-to-propylene ratio in methanol-to-olefins catalysis on window-cage type zeolites / Shi, Z. and Bhan, A. // Journal of Catalysis. - 2021. - №395. - 266 - 272.

15. Hwang, A. Implications of methanol disproportionation on catalyst lifetime for methanol-to-olefins conversion by HSSZ-13 / Hwang, A., et al. // Journal of Catalysis. - 2017. - $N_{2}346. - C. 154 - 160.$

16. Ebadzadeh, E. A kinetic model for methanol-to-propylene process in the presence of co-feeding of C4-C5 olefin mixture over H-ZSM-5 catalyst / Ebadzadeh, E., Khademi, M.H., and Beheshti, M. // Chemical Engineering Journal. – 2021. - №405. – C. 126 - 605.

17. Minova, I.B. Silicon redistribution, acid site loss and the formation of a core–shell texture upon steaming SAPO-34 and their impact on catalytic performance in the Methanol-to-Olefins (MTO) reaction / Minova, I.B., et al. // Journal of Catalysis. – 2021. - №395. – C. 425 - 444.

18. Valecillos, J. Slowing down the deactivation of H-ZSM-5 zeolite catalyst in the methanol-to-olefin (MTO) reaction by P or Zn modifications / Valecillos, J., et al. // Catalysis Today. - 2020. - №348. – C. 243 - 256.

19. Tanaka, S. Development of hierarchical and phosphorous-modified HZSM-5 zeolites by sequential alkaline/acid treatments and their catalytic performances for methanol-to-olefins / Tanaka, S., et al. // Materials Research Bulletin. – 2020. - №130. – C. 110 - 958.

20. Suttipat, D. Fine-tuning the surface acidity of hierarchical zeolite composites for methanol-to-olefins (MTO) reaction / Suttipat, D., et al. // Fuel. – 2021. - №286. – C. 119 - 306.

Zang, K. First molecule with carbon–carbon bond in methanol-to-olefins process /
 Zang, K., et al. // Chemical Physics Letters. – 2019. - №737. – C. 136 - 844.

Wang, S. Catalytic roles of the acid sites in different pore channels of H-ZSM-5 zeolite for methanol-to-olefins conversion / Wang, S., et al. // Chinese Journal of Catalysis. - 2021.
- №42. - C. 1126-1136.

23. Hwang, A. Mechanistic study of methylbenzene dealkylation in methanol-to-olefins catalysis on HSAPO-34 / Hwang, A., Johnson, B.A. and Bhan, A. // Journal of Catalysis.
- 2019. - №369. - C. 86 - 94.

24. Li, D. Activity and selectivity of methanol-to-olefin conversion over Zr-modified H-SAPO-34/H-ZSM-5 zeolites - A theoretical study / Li, D., et al. // Fuel Processing Technology. 2020. - №199. - C. 106 - 302.

25. Hwang, A. Effects of diffusional constraints on lifetime and selectivity in methanolto-olefins catalysis on HSAPO-34 / Hwang, A., et al. // Journal of Catalysis. - 2019. - №369. - C. 122 - 132.

26. Zhou, J. Presituated "coke"-determined mechanistic route for ethene formation in the methanol-to-olefins process on SAPO-34 catalyst / Zhou, J., et al. // Journal of Catalysis. - 2019. - №377. - C. 153 - 162.

27. Gao, S. Insight into the deactivation mode of methanol-to-olefins conversion over SAPO-34: Coke, diffusion, and acidic site accessibility / Gao, S., et al. // Journal of Catalysis. 2018. - №367. - C. 306 - 314.

28. Lo, B.T.W. Dynamic modification of pore opening of SAPO-34 by adsorbed surface methoxy species during induction of catalytic methanol-to-olefins reactions / Lo, B.T.W., et al. // Applied Catalysis B: Environmental. - 2018. - №237. – C. 245 - 250.

29. Ye, M. DMTO: A Sustainable Methanol-to-Olefins Technology / Ye, M., Tian, P. and Liu, Z. // Engineering. - 2021. - №7(1). - C. 17 - 21.

30. Zhang, C. Numerical exploration of hydrodynamic features in a methanol-to-olefins fluidized bed reactor with two parallel reaction zones / Zhang, C., et al. // Powder Technology. - 2020. - №372. - C. 336 - 350.

31. Zhang, J. Simulation of a large methanol-to-olefins fluidized bed reactor with consideration of coke distribution / Zhang, J., et al. // Chemical Engineering Science. - 2018. - $N_{2}189. - C. 212 - 220.$

32. Lv, W.-j. UU-type parallel mini-hydrocyclone group for oil-water separation in methanol-to-olefin industrial wastewater / Lv, W.-j., et al. // Chemical Engineering and Processing - Process Intensification. - 2020. - №149. - 107 - 846.

33. Dimian, A.C. Energy efficient methanol-to-olefins process / Dimian, A.C. and Bildea, C.S. // Chemical Engineering Research and Design. - 2018. - №131. - 41 - 54.

Gao, D. Life cycle analysis of coal based methanol-to-olefins processes in China / Gao, D., et al. // Computers & Chemical Engineering. - 2018. -№109. – C. 112 - 118.

35. Tanizume, S. Reaction of methanol to olefin using a membrane contactor on a silica substrate / Tanizume, S., et al. // Separation and Purification Technology. - 2021. - №254. - C.
117 - 647.

36. Lippens, B.C. Studies on Pore Systems in Catalysts / Lippens, B.C., de Boer, J.H. // Journal of Catalysis. – 1965. - №4. – C. 319-323.

37. Barrett, E.P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. Computations from Nitrogen Isotherms / Barrett, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P. // Journal of the American Chemical Society. – 1951. - №73. – C. 373-380.

Понаморев, А.И. Методы химического анализа силикатных и карбонатных пород. – М.: Изд. Академии наук СССР. - 1961.

39. Poling, B.E. Properties of Gases and Liquids / Poling, B.E. et al. // McGraw-Hill Education. - 2001.

40. Планирование экспериментов в химии и химической технологии, Издательско-полиграфический центр МИТХТ, Москва. - 2001.

41. Lehmann, T. Effect of Temperature on the Equilibrium Yield of Propylene in Catalytic Processes of Ethanol Conversion / Lehmann, T., Seidel-Morgenstern, A. // Chem. Eng.
J. – 2014. – №. 242. – C. 422.

42. Aguayo, A.T. Regeneration of a HZSM-5 zeolite catalyst deactivated in the transformation of aqueous ethanol into hydrocarbons / Aguayo, A.T., Gayubo, A.G., Tarrı'o, A.M., Atutxa, A., Bilbao, J. // J. Chem. Technol. Biotechnol. – 2002. – №77. – C. 211.

43. Yamazaki, T. Conversion of Ethanol into Propylene over TON Type Zeolite / Yamazaki, T., Kikuchi, N., Katoh, M., Okada, Y., Yoshikawa, T., Wada, M. // J. Jpn. Petrol. Inst. – 2009. – №.52. – C. 239.

44. Gayubo, A.G. Simultaneous coking and dealumination of zeolite H-ZSM-5 during the transformation of chloromethane into olefins / Gayubo, A.G., Alonso, A., Valle, B., Aguayo, A.T. // J. Bilbao, AIChE J. -2012. $-N_{2}$. 58. -C. 526.

45. Zhang, S.-L. Overview of Stretchable Strain Sensors from Conductive Polymer Nanocomposites / Zhang, S.-L., Li, B., Zhang, F.-Y., Ma, L., Han, Y.-H., FanAn, M.-G. // Acta Phys. Chim. Sinica.–2011. – №. 27. – C. 1501.

46. Ramasamy, K.K., Wang, Y. Catal. Today. – 2014. – №. 237. – C.89.

47. Ramasamy, K.K. Role of radical «coke» in ethanol transformation into hydrocarbons over HZSM-5 zeolite / Ramasamy, K.K., Wang, Y. // J. Energy Chem. – 2013. – $N_{2.22.}$ - C.65.

48. Ramasamy, K.K. Jet Fuel Range Hydrocarbon Production from Propanal: Mechanistic Insights into Active Site Requirement of a Dual-Bed Catalyst / Ramasamy, K.K., Gerber, M.A., Flake, M., Zhang, H., Wang, Y. // Green Chem. – 2014. – Vol.16. – P. 748.

49. Wu, L.-P. An Overview of Stretchable Strain Sensors from Conductive Polymer Nanocomposites / Wu, L.-P., Li, X.-J., Yuan, Z.-H., Chen, Y. // Catal. Commun. – 2009. – Vol.11. – P. 67.

50. Varisli, D. Catalytic Transformations of Ethanol for Biorefineries / Varisli, D., Dogu, T., Dogu, G. // Ind. Eng. Chem. Res. – 2009. – Vol. 48. – P.9394.

51. Takahara, I. Catalytic Conversion of Bioethanol to Ethylene over La-Modified
HZSM-5 Catalysts in a Bioreactor / Takahara, I., Saito, M., Matsuhashi, H., Inaba, M., Murata, K.
// Catal. Lett. – 2007. – Vol. 113. – P.82.

52. Bi, J. Catalytic Transformations of Ethanol for Biorefineries / Bi, J., Guo, X., Liu,
M., Wang, X. // Catal. Today. – 2010.Vol. 149. – P. 143.

51. Bi, J. An Overview of Stretchable Strain Sensors from Conductive Polymer Nanocomposites / Bi, J., Liu, M., Song, C., Wang, X, Guo, X. // Appl. Catal. B: Environ. – 2011. – Vol. 107. – P.68.

52. Iwamoto, M. One Step Formation of Propene from Ethene or Ethanol through Metathesis on Nickel Ion-loaded Silica / Iwamoto, M., Kasai, K., Haishi, T. // ChemSusChem. – 2011. – Vol.14 – P.1055.

53. Aguayo, A.G. Regeneration of a HZSM-5 zeolite catalyst deactivated in the transformation of aqueous ethanol into hydrocarbons / Aguayo, A.G., Gayubo, A.T., Atutxa, A., Valle, B., Bilbao, J. // Catal. Today, – 2005. – Vol.107. – P. 410.

54. Gayubo, A.G. Transformation of Oxygenate Components of Biomass Pyrolysis Oil on a HZSM-5 Zeolite. I. Alcohols and Phenols / Gayubo, A.G., Aguayo, A.T., Atutxa, A., R. Prieto, R., Bilbao, J. // Ind. Eng. Chem. Res. – 2004. – Vol. 43. – P.2610 - 2618.

55. Gayubo, A.G. MTG Process in a Fixed-Bed Reactor. Operation and Simulation of a Pseudoadiabatic Experimental Unit / Gayubo, A.G., Aguayo, A.T., Castilla, M., Olazar, M., Bilbao, J. // Chem. Eng. Sci. – 2001. – Vol. 56. – P. 5059.

56. Aguayo, A.T. Regeneration of a HZSM-5 zeolite catalyst deactivated in the transformation of aqueous ethanol into hydrocarbons / Aguayo, A.T., Gayubo, A.G., Tarrı'o, A.M., Atutxa, A., Bilbao, J. // J. Chem. Technol. Biotechnol. – 2002. – Vol. 77. – P.211.

57. Bi, J. An Overview of Stretchable Strain Sensors from Conductive Polymer Nanocomposites / Bi, J., Liu, M., Song, C., Wang, X, Guo, X. // Appl. Catal. B: Environ. – 2011. – Vol. 107. – P.68.

58. Iwamoto, M., Kasai, K., Haishi, T. One Step Formation of Propene from Ethene or Ethanol through Metathesis on Nickel Ion-loaded Silica / Iwamoto, M., Kasai, K., Haishi, T. // ChemSusChem. – 2011. – Vol.14 – P.1055.

59. Aguayo, A.G. Regeneration of a HZSM-5 zeolite catalyst deactivated in the transformation of aqueous ethanol into hydrocarbons / Aguayo, A.G., Gayubo, A.T., Atutxa, A., Valle, B., Bilbao, J. // Catal. Today. – 2005. – Vol.107. – P. 410.

60. Gayubo, A.G. Transformation of Oxygenate Components of Biomass Pyrolysis Oil on a HZSM-5 Zeolite. I. Alcohols and Phenols / Gayubo, A.G., Aguayo, A.T., Atutxa, A., R. Prieto, R., Bilbao, J. // Ind. Eng. Chem. Res. – 2004. – Vol. 43. – P.2610 - 2618.

61. Gayubo, A.G. MTG Process in a Fixed-Bed Reactor. Operation and Simulation of a Pseudoadiabatic / Gayubo, A.G., Aguayo, A.T., Castilla, M., Olazar, M., Bilbao, J. // Chem. Eng. Sci. – 2001. – Vol.56. – P. 50 - 59.

62. Inaba, M. Hydrogen Production by Gasification of Cellulose over Ni Catalysts Supported on Zeolites / Inaba, M., Murata, K., Saito, M., Takahara, I. // Green Chem. – 2007. – Vol. 9. – P.638.

63. Szechenyi, A. Decomposition and Aromatization of Ethanol on ZSM-Based Catalysts / Szechenyi, A., Barthos, R., Solymosi, F. // Catal. Lett. – 2006. – Vol.110. – P. 21816-21825

64. Choudhary, V.R. Conversion of ethanol to aromatics on HZSM-5 in a pulse microreactor / Choudhary, V.R., Sansare, S.D. // Appl. Catal. – 1984. – Vol. 10. – P.147.

65. Gayubo, A.G. Kinetic Model for the Transformation of Bioethanol into Olefins over a HZSM-5 Zeolite Treated with Alkali, / Gayubo, A.G., Alonso, A., Valle, B., Aguayo, A.T., Bilbao J. // Appl. Catal. B: Environ. – 2010. – Vol.97. – P.10836-10844

66. Gayubo, A.G. Hydrothermal stability of HZSM-5 catalysts modified with Ni for the transformation of bioethanol into hydrocarbons / Gayubo, A.G., Alonso, A., Valle, B., Aguayo, A.T., Olazar, M., Bilbao, J. // Fuel. – 2010. – Vol.89. – P.33 - 65.

67. L. Ying. A seven lumped kinetic model for industrial catalyst in DMTO process / L. Ying, X. Yuan, M. Ye, Y. Cheng, X. Li, Z. Liu. // Chem. Eng. Res. Des. – 2015. - №100. – C 179 – 191.

68. Aguayo, A.T. Kinetics of Methanol Transformation into Hydrocarbons on a HZSM-5 Zeolite Catalyst at High Temperature (400-550°C) / A.T. Aguayo, D. Mier, A.G. Gayubo, M. Gamero, J. Bilbao // Ind. Eng. Chem. Res. – 2010.- № 49. – C. 12371–12378.

69. Chang, C.L. Lumped kinetic model for dehydration of ethanol to hydrocarbons over HZSM-5 / C.L. Chang, A.L. DeVera, D.J. Miller // Chem. Eng. Commun. – 1990. - № 95. – C. 27–39.

70. Becerra, J. Kinetic modeling of polymer-grade ethylene production by diluted ethanol dehydration over H-ZSM-5 for industrial design / J. Becerra, E. Quiroga, E. Tello, M. Figueredo, M. Cobo. // Chem. Eng. – 2018. - №6. – C. 6165–6174.

71. C.D. Chang. A kinetic model for methanol conversion to hydrocarbons / C.D. Chang // Chem. Eng. Sci. – 1980. - №35. - 619–622.

72. A.T. Aguayo. MTG Process in a Fixed-Bed Reactor. Operation and Simulation of a Pseudoadiabatic Experimental Unit / A.T. Aguayo, A.G. Gayubo, M. Castilla, J.M. Arandes, M. Olazar, J. Bilbao // Ind. Eng. Chem. Res. – 2001. - №40. – C. 6087–6098.

73. A.G. Gayubo. Role of water in the kinetic modeling of methanol transformation into hydrocarbons on HZSM-5 zeolite / A.G. Gayubo, A.T. Aguayo, M. Castilla, A.L. Moran, J. Bilbao // Chem. Eng. Commun. – 2004. - №191. – C. - 944–967.

74. A.T. Aguayo. Catalyst Deactivation by Coke in the Transformation of Aqueous Ethanol into Hydrocarbons. Kinetic Modeling and Acidity Deterioration of the Catalyst / A.T. Aguayo, A.G. Gayubo, A. Atutxa, M. Olazar, J. Bilbao // Ind. Eng. Chem. Res. – 2002. - №41. – C. 4216–4224.

75. A.G. Gayubo. Kinetic Model for the Transformation of Bioethanol into Olefins over a HZSM- 5 Zeolite Treated with Alkali / A.G. Gayubo, A. Alonso, B. Valle, A.T. Aguayo, J. Bilbao // Ind. Eng. Chem. Res. – 2010. - №49. – C. 10836–10844.

76. Philippos Pomonis, Antigoni Margellou. The pore length, the pore number and the pore anisotropy distribution in porous materials / Philippos Pomonis, Antigoni Margellou // Microporous and mesoporous materials. – 2018. - N271. – C. 41-45.

77. Kokotailo, G. Structure of synthetic zeolite ZSM-5 / Kokotailo, G. T., Lawton, S. L., Olson, D. H., Meier, W. M. // Nature. - 1978. - T. 272. - C. 437.

78. Chen, G. Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene over TiO₂/Oi- Al₂O₃ catalysts in microchannel reactors / Chen, G., Li, S., Jiao, F., Yuan, Q. // Catalysis Today. - 2007.
- T. 125. - No 1. - C. 111-119.

79. Chen, W.C. Co-solvent effect on microwave-assisted Cu₂ZnSnS₄ nanoparticles synthesis for thin film solar cell / Chen, W.C., Tunuguntla, V., Chiu, M.H., Li, L.J., Shown, I., Lee, C.H., Hwang, J.S., Chen, L.C., Chen, K.H. // Solar Energy Materials and Solar Cells. - 2017.
- T. 161. - C. 416-423.

80. Cheng, S. Efficient multicomponent synthesis of propargylamines catalyzed by copper nanoparticles supported on metal-organic framework derived nanoporous carbon / Cheng,

S., Shang, N., Feng, C., Gao, S., Wang, C., Wang, Z. // Catalysis Communications. - 2017. - T. 89. - C. 91-95.

81. He, T. Highly selective methanol-to-olefin reaction on pyridine modified Hmordenite / He, T., Hou, G., Li, J., Liu, X., Xu, S., Han, X., Bao, X. // Journal of Energy Chemistry. - 2017. - T. 26. - No 3. - C. 354-358.

82. T. Kerr G. Zeolite ZK-5: A new molecular sieve / T. Kerr G. // Science. - 1963. –
C. 1412

83. Forester, T. R. In situ FTIR studies of methanol and dimethyl ether in ZSM-5 / Forester, T. R., Howe, R. F. // Journal of the American Chemical Society. - 1987. - T. 109. - № 17. - C. 5076-5082.

84. Kolokathis, P. D. Diffusion of Aromatics in Silicalite-1: Experimental and Theoretical Evidence of Entropic Barriers / Kolokathis, P. D., Kali, G., Jobic, H., Theodorou, D. N. // The Journal of Physical Chemistry C. - 2016. - T. 120. - №38. - C. 21410-21426.

85. Zhu, W. Diffusion of linear and branched C6 alkanes in silicalite-1 studied by the tapered element oscillating microbalance / Zhu, W., Kapteijn, F., Moulijn, J. A. // Microporous and Mesoporous Materials. - 2001. - T. 47. - № 2. - C. 157-171.

86. Mehlhorn, D. Exploring Mass Transfer in Mesoporous Zeolites by NMR
Diffusometry / Mehlhorn, D., Valiullin, R., Kärger, J., Cho, K., Ryoo, R // Materials. - 2012. - T.
5. - №4. - C. 699-720

87. Liu, Z. Adsorption, diffusion and catalysis of mesostructured zeolite HZSM- 5 / Liu, Z., Fan, W., Ma, J., Li, R. // Adsorption. - 2012. - T. 18. - №5. - C. 493-501.

88. Gruener, S. Knudsen Diffusion in Silicon Nanochannels / Gruener, S., Huber, P. //
Physical Review Letters. - 2008. - T. 100. - №6. - C. 064 - 502.

89. Bhatia, S. K. Some pitfalls in the use of the Knudsen equation in modelling diffusion in nanoporous materials / Bhatia, S. K., Nicholson, D. // Chemical Engineering Science.
2011. - T. 66. - №3. - C. 284 - 293.

90. Krishna, R. An investigation of the characteristics of Maxwell-Stefan diffusivities of binary mixtures in silica nanopores / Krishna, R., van Baten, J. M. // Chemical Engineering Science. - 2009. - T. 64. - №5. -C. 870 - 882.

91. Bhatia, S. K. Tractable molecular theory of transport of Lennard-Jones fluids in nanopores / Bhatia, S. K., Jepps, O., Nicholson, D. // The Journal of Chemical Physics. - 2004. - T. 120. - №9. - C. 4472 - 4485.

92. Reyes, S. C. Frequency Modulation Methods for Diffusion and Adsorption Measurements in Porous Solids / Reyes, S. C., Sinfelt, J. H., DeMartin, G. J., Ernst, R. H. // J. Phys. Chem. B. - 1997. - T. 101. - №4. - C. 614 - 622. 93. Caravella, A. Evaluation of pure-component adsorption properties of silicalite based on the Langmuir and Sips models / Caravella, A., Zito, P. F., Brunetti, A., Barbieri, G., Drioli, E. // AIChE Journal. - 2015. - T. 61. - №11. - C. 3911 - 3922.

94. Zito, P. F. Barbieri, G. Estimation of Langmuir and Sips Models Adsorption Parameters for NaX and NaY FAU Zeolites / Zito, P. F., Caravella, A., Brunetti, A., Drioli, E., Barbieri, G. // Journal of Chemical & Engineering Data. - 2015. - T. 60. - №10. - C. 2858 - 2868.

95. Caravella, A. A novel modelling approach to surface and Knudsen multicomponent diffusion through NaY zeolite membranes / Caravella, A., Zito, P. F., Brunetti, A., Drioli, E., Barbieri, G. // Microporous and Mesoporous Materials. - 2016. - T. 235. - C. 87 - 99.

96. Zito, P. F. Knudsen and surface diffusion competing for gas permeation inside silicalite membranes / Zito, P. F., Caravella, A., Brunetti, A., Drioli, E., Barbieri, G. // Journal of Membrane Science. - 2017. - T. 523. - C. 456 - 469.

97. Liu, J. Knudsen diffusion in channels and networks / Liu, J., Wei, J. // Chemical Engineering Science. - 2014. - T. 111. - C. 1-14.

98. Rungsirisakun, R. Adsorption and diffusion of benzene in the nanoporous catalysts FAU, ZSM-5 and MCM-22: A molecular dynamics study / Rungsirisakun, R., Nanok, T., Probst, M., Limtrakul, J. // Journal of Molecular Graphics and Modelling. - 2006. - T. 24. - №5. - C. 373 - 382.

99. Краткий справочник физико-химических величин. / Барон Н. М., Пономарева А. М., Равдель А. А., Тимофеева З. Н.; Под ред. Равдель А. А., Пономарева А. М. Ленинград: Химия. - 1983. - 282 с.

100. Расчеты химических равновесий. / Казанская А. С., Скобло В. А.; Под ред. Г.М. П. – Москва: Высшая школа. - 1974. - 288 с.

101. Xiao, J. Diffusion mechanism of hydrocarbons in zeolites-I. Theory / Xiao, J., Wei,
J. // Chemical Engineering Science. - 1992. - T. 47. - № 5. - C. 1123 - 1141.

Malek, K. Knudsen self- and Fickian diffusion in rough nanoporous media / Malek,
K., Coppens, M. O. // Journal of Chemical Physics. — 2003. — T. 119, vol. 5. — C. 2801—2811.

103. R. Aris. The Mathematical Theory of Diffusion and Reaction in Permeable Catalysts / R. Aris // Clarendon Press, Oxford. - 1975. - №1.

104. J. Kärger. Diffusion in Zeolites and other Microporous Solids / J. Kärger and D.M. Ruthven. – 1992.

105. D.N. Theodorou. Comprehensive Supramolecular Chemistry; Molecular Dynamics and Diffusion in Microporous Materials / D.N. Theodorou, R.Q. Snurrans, A.T. Bell // Microporous and Mesoporous Materials. – 1996.

106. Ziergler, T. Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics and dynamics / Ziergler, T. // Chemical Reviews. - 1991. - 9. - №5. - C. 651–667.

107. Wu, Y. A Comparison of the Accuracy of Semi- empirical PM3, PDDG and PM6. / Wu, Y, Zhao, Q, Ju, X. // J. Mex. Chem. - 2014. - №58(1). - C. 223 - 229.

108. Betowski, L. D. Calculation of Electron Affinities of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Solvation Energies of Their Radical Anion / Betowski, L. D., Enlow, M., Riddik, L., Aue, D. H. // J. Phys. Chem. - 2006. - №110(47). - C. 12927-12946.

109. Broughton, H. B. Current Opinion in Chemical Biology / Broughton, H. B. // Molecular modeling. 1997. - №1(3). - C. 392-398.

110. Scalmani, G. Continuous surface charge polarizable continuum models of solvation. I. General formalism / Scalmani, G, M. J. Frish. // J. Chem. Phys. – 2010. - №132(11). – C. 110 - 114.

111. Jimenez-Izal, E. Glycine adsorption at nonstoichiometric (010) hydroxyapatite surfaces: a B3LYP study / Jimenez-Izal, E., Chiatti, F., Corno, M., Rimola, A., Uglieno, P. // J Phys Chem C. – 2010. - №116 (27). – C. 14561 – 14567.

112. Clark, T. J. Efficient diffuse function-augmented basis-sets for anion calculations.
3. The 3-21+G basis set for 1st-row elements, Li-F / Clark, T. J., Chandrasekhar, G. W., Spitznagel.
A. D. // J Comp Chem. - 1983. - №105(24). - C. 294 - 301.

113. Petersson, G. A. A complete basis set model chemistry. I. The total energies of closed-shell atoms and hydrides of the first-row atoms / Petersson, G. A., A. Bennet, T. G. Tensfeldt, M. A. Al-Laham, W. A. Shirley. // J. Chem. Phys. – 1988. - №89. – C. 2193 - 218.

114. Mclean, A. D. Contracted Gaussian-basis sets for molecular calculations. 1. 2nd row atoms, Z=11-18. J Chem Phys. / Mclean, A. D., G. S. Chandler // – 1980. - №72. – C. 5639 - 5648.

115. Dierksen, M. The vibronic structure of electronic absorption spectra of large molecules: A time-dependent density functional study on the influence of Exact Hartree-Fock exchange / Dierksen, M., Grimme, S. // J. Phys.Chem. A. – 2004. - №108. – C. 1225 - 1237.

116. Pereira, I. L. DFT and canonical ensemble investigations of gasoline additives at the gas phase: ETBE, MTBE, DIPE, ethanol and methanol / Pereira, I. L., Neto, A. F., Moraes, E.

S., Sousa, B. S., Chen, J., Costa, J. F., Neto, A. M. // Theoretical Chemistry Accounts. - 2018. - №137. - 127-137.

117. Sarathy, S. M. Alcohol combustion chemistry. Progress in Energy and Combustion
/ Sarathy, S. M., Obwald, P., Hansen, N., Kohse-Hoinghause K. // Science. – 2014. - №44. – C.
40 – 102.

118. Nabila, T.Kinetic modeling of catalytic transformation of methanol and ethanol into hydrocarcons / Nabila T., Ali, S.S. // Journal of Science and Technology. – 2021. – Vol. 06. – C 136 – 144.

119. F. Kapteijn. Permeation and separation behaviour of a silicalite-1 membrane / F. Kapteijn // Catalysis Today. – 1995. – T. 25. - № 34. – C. 213 – 218.

120. F. Kapteijn. Temperature- and occupancy-dependent diffusion of n-butane through a silicalite-1 membrane / F. Kapteijn // Microporous Materials. — 1994.

121. George, S. C. Transport phenomena through polymeric systems / S. C. George, S. Thomas // Progress in Polymer Science. — 2001. — T. 26. - № 6. — C. 985 — 1017.

122. Schriener, M. Research guidance studies to assess gasoline from coal by methanolto-gasoline and sasol-type Fischer-Tropsch technologies / Schriener, M. // Mobil Research and Development Corp. - 1978. – C. 324.

123. Wender I. Reactions of synthesis gas / Wender I. // Fuel Processing Technology. 1996. - T. 48. - №3. - C. 189 - 297.

124. Chetty T. Methane to Methanol Process and Methanol to Gasoline (MTG) Process / Chetty T., Dorsamy C., Mohammadi A. - 2009.

125. Bjorgen, M. Conversion of methanol to hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5: On the origin of the olefinic species / Bjorgen, M., Svelle, S., Joensen, F., Nerlov, J., Kolboe, S., Bonino, F., Palumbo, L., Bordiga, S., Olsbye, U. // Journal of Catalysis. - 2007. - T. 249. - № 2. - C. 195 - 207.

126. Chang, C. D. Process Studies on the Conversion of Methanol to Gasoline / Chang,
C. D., Kuo, J. C. W., Lang, W. H., Jacob, S. M., Wise, J. J., Silvestri, A. J. // Industrial &
Engineering Chemistry Process Design and Development. - 1978. - T. 17. - №3. - C. 255 - 260.

127. Di, Z. ZSM-5/MCM-48 based catalyst for methanol to gasoline conversion / Di, Z., Yang C., Jiao, X., Li, J., Wu, J., Zhang, D. A. // Fuel. - 2013. - T. 104. - C. 878 - 881. 128. Ana G. Gayubo. Transformation of Oxygenate Components of Biomass Pyrolysis Oil on a HZSM-5 Zeolite. Alcohols and Phenols / Ana G. Gayubo, Andre´s T. Aguayo, Alaitz, A., Roberto, A., Javier, Bilbao // Ind. Eng. Chem. Res. – 2004. - №43. - C. 2610 - 2618.

129. Bridgwater, A. V. A Technoeconomic Comparison of Power Production by Biomass Fast Pyrolysis with Gasification and Combustion / Bridgwater, A. V.; Toft, A. J.; Brammer, J. G. // Renewable Sustainable Energy Rev. – 2002. - №6. – C. 181.

130. Chum, H. L. Biomass and Renewable Fuels. Fuel Process / Chum, H. L.; Overend,
R. P // Technol. – 2001. - №71. – C. 187.

131. Branca, C. GC/MS Characterization of Liquids Generated from Low-Temperature Pyrolysis of Wood / Branca, C.; Giudicianni, P.; Di Blasi, C. // Ind. Eng. Chem. Res. – 2003. -№42. – C. 31 - 90.

132. Palla, V.C.S. Conversion of n-butanol to gasoline range hydrocarbons, butylenes and aromatics / V.C.S. Palla, D. Shee, S.K. Maity // Appl. Cat. A: Gen. – 2016. – V.526. -P.28–36.

133. Varvarin, A.M. [et.al.]. Conversion of n-butanol to hydrocarbons over H-ZSM-5,
H-ZSM-11, H-L and H-Y zeolites / A.M. Varvarin, K. Khomenko, V.V. Brei // Fuel – 2013. –
V.106. – P.617 – 620.

134. Fuhse, J. [et.al.]. Conversion of organic oxygen compounds and their mixtures on H-ZSM-5 / J. Fushe, F. Bandermann // Chem. Eng.& Technol. – 1987. – №10. - P.323 – 329.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Образец	Синтез	Si/Me	t, °C	WHSV, ч ⁻¹	S _{эт} ,	S проп, %	Ссылка
					%		
[A1]-[B]-ZSM-5	Na ₂ O=0.01,	Si/Al=72,	450	5.5	10	42	[4]
	Al ₂ O ₃ =0.005,	Si/B=102					
	H ₃ BO ₃ =0.01,						
	$SiO_2=1$,						
	6ДГ=0.14,						
	ЦТМАBr=0.1						
Sn-ZSM-5	SnO ₂ =0.01,	Si/Al=91,	450	5	2.3	36	[11]
	Al ₂ O ₃ =0.003,	Si/Sn=117					
	SiO ₂ =1,						
	ТПГА=0.25,						
Ga-ZSM-5	Na ₂ O=1250,	Si/Al=156,	320	10	23	27	[5, 6]
	$Ga_2O_3=100,$	Si/Ga=28					
	Al ₂ O ₃ =100,						
	SiO ₂ =6,						
	ТПГА=650,						
[Ga,Al,B]-	H ₃ BO ₄ =0.1,	Si/Al=402,	500	0.2	5	52	[7]
CON(250)	Ga(NO ₃) ₃ =0.004,	Si/Ga=0.62					
	Al ₂ O ₃ =0.0015,	Si/B=21					
	$SiO_2=1$,						
	NaOH=0.2,						
	ТМГМ=0.2						
Ag-SAPO-34	Al ₂ O ₃ =1,	Si/Al=0.18,	450	4	50	41	[12]
	$P_2O_5=1$,	Si/Ag=40					
	SiO ₂ =0.4,						
	ΤЭΓΑ=2,						
	AgPW=0.01						
Zn-SAPO-34	Al ₂ O ₃ =0.43,	Si/Al=0.2,	500	10	53	25	[8]
	P ₂ O ₅ =0.3,	Si/P=0.25					
	SiO ₂ =0.16,						
	ZnO=0.025						
CSSAPO-34-3	Al ₂ O ₃ =1,	Si/Al=0.28,	400	2	35	42	[13]
	$P_2O_5=1.5$,	Si/P=0.39					
	SAPO-34=9,						
	ТЭГА=0.2,						
	ТЭА=2						

Таблица 1. Физико-химические и каталитические свойства цеолитов

Мо п/п	Начилование	Формало	Содержание основного				
JN≌ 11/11	Паименование	Формула	вещества, марка				
1	2	3	4				
Цеолиты							
1	ZSM-5, HKC Corp Hong (Китай), SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =25	ZSM-5	99.9 мас. % high grade				
2	Гидроксид натрия	NaOH	98.5 мас.% ГОСТ Р55064-2012				
3	Бензол	C_6H_6	99.8 мас.% ГОСТ 5955-75				
4	Толуол	C ₆ H ₅ CH ₃	99.5 мас.% ГОСТ 5789-78				
5	о, п, м-ксилол	$C_{6}H_{4}(CH_{3})_{2}$	98 мас.% ГОСТ 9410-71				
6	п-ксилол	$C_6H_4(CH_3)_2$	98 мас.% ГОСТ 9410-71				
7	м-ксилол	$C_6H_4(CH_3)_2$	98 мас.% ГОСТ 9410-71				
8	этилбензол	$C_6H_5C_2H_5$	99.8 мас.% ГОСТ 9385-2013				
9	пропилбензол	$C_6H_5C_3H_7$	99.8 мас.% ГОСТ 9385-2013				
10	бутилбензол	$C_6H_5C_4H_9$	99.8 мас.% ГОСТ 9385-2013				
11	124 – триметилбензол	$C_6H_2(CH_2)_2$	98 мас.%, CAS: 95-63-6, Sigma				
	1,2,4 IphileInfoensof	0113(0113)3	Aldrich				
12	1245 – тетраметилбензол	$C_{6}H_{2}(CH_{2})_{4}$	98 мас.%, CAS: 95-93-2, Sigma				
	1,2,1,0 Terpanerinioenson	00112(0113)4	Aldrich				
13	гексаметилбензол	$C_{\epsilon}(CH_2)_{\epsilon}$	99 мас.%, CAS: 87-85-4, Sigma				
		00(0113)0	Aldrich				
14	нафталин	$C_{10}H_8$	98 мас.% ГОСТ 16106-82				
15	1-метилнафталин	$C_{10}H_7CH_3$	98 мас.% ТУ 6-09-3954-75				
16	антрацен	$C_{14}H_{10}$	99 мас.%, CAS: 120-12-7, Sigma				
10	ampaden	0141110	Aldrich				
17	Оксид кремния	SiO ₂	98 мас.% ГОСТ 9428-73				
18	Вода дистиллированная	H ₂ O	ГОСТ-2458-02, чда				
19	Метанол	CH ₃ OH	ГОСТ-27341-91, 99%, чда				
20	Этанол	C ₂ H ₅ OH	ГОСТ-27341-91, 99%, чда				
21	Пропанол	C ₃ H ₇ OH	ГОСТ-27341-91, 99%, чда				
22	Бутанол	C ₄ H ₉ OH	ГОСТ-27341-91, 99%, чда				
23	Азот	N_2	ГОСТ 92-93-68, 99%				
24	Водород	H_2	ГОСТ 6709-72, 99.8%				
25	Воздух	_	-				
26	Гелий	He	99.9%				
27	Аммиак	NH ₃	98 мас.% ТУ 6-02-7-101-86				

Таблица 4 – Список использованных реактивов

Определение основных характеристик процесса трансформации спиртов в углеводороды:

Удельная скорость подачи спиртов была определена по формуле (6.1)

$$W(C_nH_{2n+1}OH) = \frac{m(CnH_{2n+1}OH)}{\tau m(Cat)}$$
(6.1)

Где m(C_nH_{2n+1}OH) – масса поданного в реактор спирта за измеряемый период времени, определяется по разности массы емкости со спиртов за измеряемый период, г;

m(Cat) – масса катализатора в трубке, определяемая по разности массы трубки до и после заполнения катализатором, г,

т – время между измерениями массы емкости со спиртом, г;

Удельные скорости образования жидких углеводородов определялись по формуле (6.2)

W (Жидких углеводородов) =
$$\frac{m(Жидких углеводородов)}{\tau m(Cat)}$$
 (6.2)

Где m (Жидких углеводородов) – масса углеводородной фракции за измеряемый период времени, определяется гравиметрическим методом, г;

m(Cat) – масса катализатора в реакторе определяется по разности массы трубки до и после заполнения катализатором, г,

Удельные скорости образования газообразных углеводородов из спиртов определялись по формуле (6.3)

 τ – время, ч⁻¹

W (Газообразных углеводородов) =
$$\frac{\frac{m(H_2O)}{18} * 14 - m(Жидких углеводородов)}{\tau m(Cat)}$$
(6.3)

Где m (Жидких углеводородов) – масса жидкой углеводородной фракции за измеряемый период времени, определяется гравиметрическим методом, г;

m(H₂O) – масса воды за измеряемый период времени, определяется гравиметрическим методом, г;

m(Cat) – масса катализатора в реакторе определяется по разности массы трубки до и после заполнения катализатором, г,

 τ – время, ч⁻¹

Конверсия спиртов определялась по формуле 6.4

$$K(C_{n}H_{2n+1}OH) = \frac{\omega(CH_{3}OH)_{H}*m(CH_{3}OH) - \omega(CH_{3}OH)_{K}*m(H2O)}{\omega(CH_{3}OH)_{H}*m(CH_{3}OH)} 100\%$$
(6.4)

Где ω(C_nH_{2n+1}OH)_{н,к} – массовая доля спирта в подаваемом растворе и в водной фракции, собираемой после реакции, %;

m(C_nH_{2n+1}OH) – масса спирта поданного в реактор за измеряемый период времени, определяется гравиметрическим методом, г;

m(H₂O) – масса водной фракции образовавшейся за измеряемый период времени, г,

Селективность процесса трансформации спирта по соответствующим углеводородам определялась по формуле 6.5

$$S(Углеводородам) = \frac{m(Углеводородной фракции) * \omega(Углеводорода)}{\frac{m(H_20)}{18} * 14} 100\%$$
(6.5)

Где ω(Углеводорода)_к – массовая доля соответствующего углеводорода в искомой фракции, определяется хроматографическим методом, %;

m(Углеводородной фракции) – масса углеводородной фракции за измеряемый период времени, определяется гравиметрическим методом, г;

m(H₂O) – масса воды образовавшейся за измеряемый период времени, г,

Кумулятивное удельное количество трансформированного спирта определяется по формуле 6.6

$$G(C_nH_{2n+1}OH) = W(C_nH_{2n+1}OH) * K(C_nH_{2n+1}OH) * \tau$$
(6.6)

Где W(C_nH_{2n+1}OH) – массовая удельная скорость подачи в реактор за измеряемый период времени, ч⁻¹;

К – конверсия спирта в углеводороды, г,

 τ – время, ч;

Таблица 5 - Максимальные относительные рассчитанные ошибки измерений

N⁰	Измеряемая величина	ε, %
1	Масса	0.05
2	Концентрация реагентов, определяемая хроматографическим методом	3.5
3	Удельная скорость подачи спиртов	3.6
4	Удельная скорость образования жидких углеводородов	3.8
5	Удельная скорость образования газообразных жидких углеводородов	3.9
6	Конверсия спиртов	3.6
7	Селективность процесса по образованию углеводородов	4.2
8	Кумулятивное удельное количество трансформированного метанола	4.1

Вероятность бимолекулярного столкновения, Р_{mm}, определяется по формуле 8:

$$P_{mm} = \frac{C_{MM}}{C_{MM} + C_{CT}}$$
(8)

Где С_{мм} – количество межмолекулярных столкновений,
Сст – количество столкновений со стенкой цеолита

Вероятность столкновения молекулы со стенкой с образованием переходного комплекса возможно определить по уравнению 8.1.

$$P_{\Pi K} = \frac{\gamma C^2 cT}{C_{MM} + C cT}$$
(8.1)

Где С_{мм} – количество межмолекулярных столкновений,

Сст – количество столкновений со стенкой цеолита,

у – доля адсорбционных центров на поверхности канала цеолита.

При нахождении молекул реагирующего вещества в разных каналах цеолитов, различаются объемные плотности заполнения каналов как из-за количества присутствующих в канале молекул, так и из-за разницы диаметров каналов. Необходимо рассчитывать молекулярную объемную плотность ρ_v для каждого случая отдельно по формуле 8.2:

$$\rho_{v} = \frac{NV_{m}}{V_{c}} \tag{8.2}$$

Где N – общее количество молекул в канале,

V_m-объем канала занимаемого молекулами, м³

V_c – общий объём канала цеолита, м³

Объем, занимаемый реагирующей молекулой $V_{\rm m}-$ может быть рассчитан по формуле 8.3.

$$V_{\rm m} = \frac{\pi d_m^3}{6} \tag{8.3}$$

Где d_m – диаметр молекулы, м

Объем канала может быть рассчитан по формуле 8.4:

$$V_{\rm K} = \frac{\pi d_{\rm K}^2 L_{\rm K}}{4} \tag{8.4}$$

Где d_к – диаметр канала, м

L_к – длинна канала, м

Распределение молекулярных скоростей определяется по формуле 8.5:

$$f(u) = 4\pi u^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{\left(-\frac{mu^2}{2kT}\right)}$$
(8.5)

Где и – скорость реагирующей молекулы в канале цеолита, м/с

т – масса молекулы в канале цеолита, кг

k – постоянная Больцмана, 1.38×10⁻²³Дж/К

Т – температура, К

Средняя скорость реагирующей молекулы в канале цеолита рассчитывалась по формуле 8.6:

$$\bar{u} = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2} \tag{8.6}$$

Где т – масса реагирующей молекулы в канале цеолита, кг

k – постоянная Больцмана, 1.38×10⁻²³Дж/К

Т-температура, К

Скорость соударений молекул в канале цеолита со стенкой был рассчитан по формуле 8.7:

$$Z_{\rm cT} = \frac{\rho_n u}{4} \tag{8.7}$$

Где р_n – объемная плотность заполнения каналов цеолита молекулами, молекул/м³

 \overline{u} – средняя скорость молекул в канале цеолита, м/с

Также концентрация молекул в единице объема канала цеолита может быть рассчитана по формуле 8.8:

$$\rho_n = \frac{N}{Vk} \tag{8.8}$$

Где N – число молекул в канале цеолита,

 V_k – объем поры цеолита, м³

При этом в канале цеолита скорость бимолекулярных столкновений вычисляется по формуле (8.9):

$$Z_{\rm MM} = \frac{\rho_n \pi d_m^2 \overline{u}}{\sqrt{2}} \tag{8.9}$$

Где р_n – концентрация молекул в единице объема канала цеолита, молекул/м³,

 \overline{u} – средняя скорость молекул в канале цеолита, м/с,

d_m – диаметр молекулы находящейся в канале цеолита, м

Для расчета площади поверхности поры возможно использование формулы 8.10:

$$A_{\Pi} = \pi d_{\Pi O p \sqcup} L_{\Pi O p \sqcup}$$
 (8.10)

Где d_{поры} – диаметр поры цеолита, м

L_{поры} – длинна поры цеолита, м

Расчет площади поверхности поры адсорбционных центров может быть произведен по формуле 8.11:

$$A_{\Pi} = \pi \gamma d_{\Pi O p \sqcup I} L_{\Pi O p \sqcup I}$$
 (8.11)

Где d_{поры} – диаметр поры цеолита, м

L_{поры} – длинна поры цеолита, м

γ – доля поверхности занятой активными центрами в канале цеолита, %

При объединении уравнений 8 – 8.11 получаем новое уравнение для определения количества разных типов соударения (формулы 9, 9.1, 9.2). Число соударений в объёме канала цеолита возможно определить по формуле 9.

$$C_{\rm MM} = Z_{\rm MM} V_{\rm c} = \frac{\rho_n \pi d_m^2}{\sqrt{2}} \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2} \frac{\pi d_{\rm K}^2 L_{\rm K}}{4}$$
(9)

Где р_n – концентрация молекул в единице объема канала цеолита, молекул/м³,

 \bar{u} – средняя скорость молекул в канале цеолита, м/с,

d_m – диаметр молекулы находящихся в канале цеолита, м

т – масса молекулы находящейся в канале цеолита, кг

- k постоянная Больцмана, 1.38×10⁻²³Дж/К
- Т-температура, К
- d_к диаметр канала цеолита, м
- L_к длинна канала цеолита, м

Определение общего числа соударений реагирующих молекул об стенку канала производится по формуле 9.1.

$$C_{\rm MC} = Z_{\rm MCT} A_{\rm II} = \frac{\rho_n}{4} \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2} \pi d_{\rm поры} L_{\rm поры}$$
(9.1)

Где Z_{мст} - скорость соударений молекул со стенкой цеолита,

Ап - площадь поверхности поры цеолита,

ρ_n – концентрация молекул в единице объема канала цеолита, молекул/м³,

d_{поры} – диаметр поры цеолита, м,

L_{поры} – длинна поры цеолита, м

Определение числа соударений молекул реагирующих веществ о поверхность активных центров, расположенные на стенках канала цеолита производится по формуле 9.2.

$$C_{\rm MCP} = Z_{\rm MCT} A_{\rm II} \gamma = \frac{\rho_n}{4} \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2} \pi d_{\rm IIOPbI} L_{\rm IIOPbI}$$
(9.2)

Где Z_{м-ст} - скорость соударений молекул со стенкой каналов цеолитов,

Ап - площадь поверхности поры цеолита,

ρ_n – концентрация молекул в единице объема канала цеолита, молекул/м³,

d_{поры} – диаметр поры цеолита, м,

L_{поры} – длинна поры цеолита, м

у – доля поверхности канала занятого активными центрами

При этом доля активных центров на поверхности каналов может быть рассчитана по уравнению 9.3.

$$\gamma = \frac{S_{yd,akt.}C_{yd.}}{S_{yd.}}$$
(9.3)

Где S_{уд.акт.} – удельная площадь активного центра на поверхности цеолита м²/моль, C_{уд} – удельное количество активных центров на поверхности цеолита, моль/г.

S_{уд} – удельная площадь микропор цеолита.

Для определения соотношения числа соударений о стенку канала цеолита и межмолекулярных соударений можно воспользоваться формулой 9.4.

$$\frac{C_{\rm M-C}}{C_{\rm M-M}} = \frac{d_{\rm M}}{3\sqrt{2}d_{\rm K}\rho_{\nu}} \tag{9.4}$$

Где d_м – диаметр молекулы, диффундирующей в поры, м

d_к – диаметр поры, м,

 ρ_v - молекулярная объемная плотность диффундирующей молекулы,

При этом соотношение числа соударений молекул с активными центрами,

расположенными в каналах цеолита, можно вычислить по формуле 9.5.

$$\frac{C_{M-aii}}{C_{M-M}} = \frac{\gamma d_M}{3\sqrt{2}d_K \rho_v}$$
(9.5)

d_к – диаметр поры цеолита, м,

 ρ_v - молекулярная объемная плотность заполнения канала цеолита,

Таблица 6 - Физико-химические характеристики цеолита Н-Z	SM-5
--	------

Диаметр поры,	Средняя длинна	Объем канала	Концентрация	Поверхностная
Å	поры, Å	поры, м ³	активных	плотность
			центров,	активных
			ммоль\г	центров, %
7.5	103	4.31×10 ⁻²⁷	1	1.61

Таблица 7 - Характеристики молекул входящих в реакционный цикл процесса

грансформации	спиртов	в углевод	ороды.
---------------	---------	-----------	--------

Соединение	dкин, нм	V _{мол}	Mr	Соединение	d _{кин,}	V _{мол}	Mr
					НМ		
CH ₃ OCH ₃	0.46	5.1 ×10 ⁻²⁹	46	C ₆ H ₆	0.66	1.5×10 ⁻²⁸	78
CH ₃ OH	0.39	3.1×10 ⁻²⁹	32	C ₆ H ₅ CH ₃	0.69	1.1×10 ⁻²⁸	92
C ₂ H ₅ OH	0.45	3.3×10 ⁻²⁹	56	$C_{6}H_{4}(CH_{3})_{2}$	0.7	1.3×10 ⁻²⁸	106
C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	0.58	9.6×10 ⁻²⁹	74	C ₆ H ₃ (CH ₃) ₃	0.71	1.35×10 ⁻²⁸	120
C ₃ H ₇ OH	0.47	3.5×10 ⁻²⁹	60	$C_{6}H_{2}(CH_{3})_{4}$	0.72	1.38×10 ⁻²⁸	134
C ₄ H ₉ OH	0.49	1.1×10 ⁻²⁸	74	C ₆ H(CH ₃) ₅	0.73	1.4×10 ⁻²⁸	148
CH ₄	0.38	2.9×10 ⁻²⁹	16	C ₆ (CH ₃) ₆	0.74	1.5×10 ⁻²⁸	162
C ₂ H ₄	0.39	3.1×10 ⁻²⁹	28	$C_6H_5C_2H_5$	0.67	1.2×10 ⁻²⁸	94
C ₃ H ₆	0.45	4.8×10 ⁻²⁹	42	$C_6H_5C_3H_7$	0.68	1.4×10 ⁻²⁸	120
C ₄ H ₈	0.54	8.2×10 ⁻²⁹	56	$C_6H_5C_4H_9$	0.72	2.2×10 ⁻²⁸	134
C ₅ H ₁₀	0.58	1.0×10 ⁻²⁸	70	C10H8	0.74	3.0×10 ⁻²⁸	128
C ₆ H ₁₂	0.63	1.3×10 ⁻²⁸	84				

При помощи уравнения 10 можно определить значения свободного пробега молекулы до бимолекулярного соударения

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}d_{\rm M}} \frac{1}{\rho_n} = \frac{d_{\rm M}}{6\sqrt{2}\rho_v} \tag{10}$$

Где d_м – диаметр молекул, находящихся в реакторе, м

 ρ_v - молекулярная объемная плотность заполнения канала цеолита,

ү – доля поверхности цеолита, занятая активными центрами,

Коэффициент диффузии может быть определен по формуле 10.1.

$$D_G = \frac{1}{3}\bar{u}\lambda \tag{10.1}$$

Где $D_{\rm G}$ – коэффициент молекулярной диффузии молекул в каналах цеолита, м²/с \bar{u} – средняя скорость молекул, м/с,

λ – длинна пробега молекулы, м

Средний пробег молекулы в канале цеолита может быть определен по формуле 10.2.

$$\lambda_{\Pi P M} = \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \frac{\cos\theta}{2} * \frac{d}{\cos\theta} d\theta = \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \frac{(d_{\rm K} - d_{\rm M})\cos\theta}{2} d\theta$$
(10.2)

Где d_к – диаметр канала, м

d_м – диаметр молекулы, м

θ – произвольный угол падения молекулы на поверхность канала цеолита.

Средний пробег молекулы в условиях Кнудседовской диффузии одной молекулы в канале может быть вычислен по модифицированной формуле 10.3.

$$\lambda_{\text{KHYJEC}} = \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \frac{\cos\beta}{2} \lambda_{\text{Прям}} d\beta = \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \frac{(d_{\kappa} - d_{\mu})\cos\beta^{2}}{4} d\theta d\beta =$$

$$= \frac{\pi (d_{\kappa} - d_{\mu})}{4} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \cos^{2}\beta d\beta = \frac{\pi (d_{\kappa} - d_{\mu})}{4} * \frac{1 + \cos(2\beta)}{2} \Big|_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} = \frac{\pi^{2} (d_{\kappa} - d_{\mu})}{8}$$
(10.3)

После замены среднего свободного пробега в формуле 10.1 средним Кнудсеновским пробегом уравнение примет вид 10.4.

$$D_{\rm K} = \frac{1}{3} \bar{u} \lambda_{\rm Khygc} \tag{10.4}$$

Где D_К – коэффициент Кнудсеновской диффузии, м²/с

 \overline{u} – средняя скорость молекул, м/с,

λкнудс – длинна пробега молекулы, м

Необходимо рассчитывать общий коэффициент диффузии, если в каналах катализатора идет реальная диффузия молекул (уравнение 10.5). В этом случае учитывается не только столкновения молекулы со стенкой, но и столкновения с прочими молекулами.

$$\frac{1}{D_{\text{общ}}} = \frac{1 - \rho_{\nu}}{D_{\text{своб}}} + \frac{\rho_{\nu}}{D_{\text{Кнудс}}}$$
(10.5)

Где Dобщ – общий коэффициент диффузии, м

 ρ_v - молекулярная объемная плотность заполнения канала,

D_{своб} –коэффициент свободной диффузии, м

D_{Кнудс} – кнудсеновский коэффициент диффузии, м

При объединении уравнений 10.2-10.5 получаем уравнение для вычисления общего эффективного коэффициента диффузии 10.6.

$$\frac{1}{D_{\text{общ}}} = \frac{1 - \rho_{\nu}}{\frac{1}{3}\overline{u}\lambda_{\text{своб}}} + \frac{\rho_{\nu}}{\frac{1}{3}\overline{u}\lambda_{\text{Кнудс}}} = \frac{3}{\overline{u}} \left(\frac{1 - \rho_{\nu}}{\lambda_{\text{своб}}} + \frac{\rho_{\nu}}{\lambda_{\text{Кнудс}}} \right) = \frac{3}{\overline{u}} \left(\frac{(1 - \rho_{\nu})6\sqrt{2}\rho_{\nu}}{d_{\text{M}}} + \frac{8\rho_{\nu}}{\pi^{2}(d_{\text{K}} - d_{\text{M}})} \right)$$
(10.6)

Где Dобщ – смешенный коэффициент диффузии, м

 ρ_v - молекулярная объемная плотность заполнения канала цеолита,

 \overline{u} – средняя скорость молекул, м/с,

d_к – диаметр канала, м

d_м – диаметр молекулы, м

Формула 10.7 позволяет определить средний свободный пробег молекулы в условиях переходного режима.

$$\lambda_{\text{ofm}} = \frac{1}{\frac{(1 - \rho_{\nu}) 6\sqrt{2}\rho_{\nu}}{d_{\text{M}}} + \frac{8\rho_{\nu}}{\pi^{2}(d_{\text{K}} - d_{\text{M}})}}}$$
(10.7)

Где ρ_v - молекулярная объемная плотность заполнения канала,

d_к – диаметр канала, м

d_м – диаметр молекулы, м

Формулу 10.7 также можно пересмотреть, учитывая коэффициент заполнения поверхности поры катализатора активными центрами. Полученная формула 10.8 использовалась при определении среднего свободного пробега до столкновения с активным центром.

$$\lambda_{aKT} = \frac{1}{\frac{(1 - \rho_v) 6\sqrt{2}\rho_v}{d_M} + \frac{8\rho_v}{\pi^2 \frac{1}{y}(d_K - d_M)}}}$$
(10.8)

Где ү – доля поверхности цеолита, занятая активными центрами,

 ρ_v - молекулярная объемная плотность заполнения канала,

d_к – диаметр канала, м

d_м – диаметр молекулы, м

Определение общей длины единичной поры.

$$L_{\Im \varphi \phi} = \frac{\lambda n}{\cos\beta \,\varphi_{\Im \varphi \phi}} \tag{11}$$

Где λ – эффективный пробег молекулы до столкновения с активными центрами,

β- угол встречи с поверхностью,

n – число соударений необходимых для формирования молекулы, м

фэфф – коэффициент эффективности соударений, м

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Уравнение Вант-Гоффа использовалось для определения равновесного состава продуктов:

$$\Delta G = -RTln(K^0) \tag{12}$$

Где R – газовая постоянная, 8.31 Дж/(моль×К);

ΔG – изменение энергии Гиббса, Дж/моль;

К⁰ – константа равновесия реакции.

Т – температура проведения химического процесса, К.

Зависимость энергии Гиббса от температуры может быть выражена уравнением 12.1.

$$\Delta G^{T} = \Delta H_{298}^{0} + \int_{298}^{T} \Delta C_{p} dT - T \left(\Delta S_{298}^{0} + \int_{298}^{T} \frac{\Delta C_{p}}{T} dT \right)$$
(12.1)

Где ΔG – изменение энергия Гиббса, Дж/моль;

 ΔH_{298}^0 –стандартное изменение энтальпии химического превращения, Дж/(моль),

 ΔC_p –теплоемкости в ходе протекания химической реакции, Дж/(моль К),

 ΔS_{298}^0 – стандартное изменение энтропии в ходе прохождения химического превращения, Дж/моль;

Т – температура проведения химического процесса, К.

В случае определения теплоемкости газов при постоянном давлении по формуле 12.2, возможно вычисление логарифма константы равновесия при постоянном давлении по формуле 12.3.

$$C_p = a + bT + c'/T^2 + cT^2$$
 (12.2)

Где Ср – теплоемкость при постоянном вещества при постоянном давлении, Дж/моль;

a, b, c, c' – корреляционные коэффициенты [99];

Т – температура проведения химического процесса, К.

$$\ln K^{0} = \frac{\Delta S_{298}^{0}}{R} - \frac{\Delta H_{298}^{0}}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \left(\ln \left(\frac{T}{298} \right) - \frac{T - 298}{T} \right) + \frac{\Delta b}{R} \left(T - 298 - \frac{T^{2} - 298^{2}}{2T} \right) + \frac{\Delta c'}{R} \left(\frac{1}{T} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{T^{2}} - \frac{1}{298^{2}} \right) \right) + \frac{\Delta c}{R} \left(\frac{1}{2} \left(T^{2} - 298^{2} \right) - \frac{1}{3T} \left(T^{3} - 298^{3} \right) \right)$$
(12.3)

Где ΔS_{298}^0 – стандартное изменение энтропии в ходе прохождения химического превращения, Дж/моль;

 Δa , Δb , Δc , $\Delta c'$ – изменение корреляционных коэффициентов в ходе реакции;

 ΔH_{298}^0 – изменение стандартной энтальпии в процессе химического превращения, Дж/(моль);

Т – температура проведения химического процесса, К.

153

Наименование	Исх.	1M	0.6M	0.2M	0.1M	0.05M	0.01M
СН4, мас. %	1.4	1.1	2.2	1.5	1.4	1.4	1.9
С2Н6, мас. %	1.4	1.0	1.2	1.5	1.3	1.4	2.1
С2Н4, мас. %	0.3	0.1	0.3	0.1	0.2	0.3	0.2
С ₃ Н ₈ , мас. %	34.2	13.1	25.7	29.8	33.4	33.5	36.7
С ₃ Н ₆ , мас. %	14.0	0.7	0.8	1.0	0.8	0.9	1.5
С ₄ Н ₁₀ , мас. %	8.5	56.7	41.9	36.5	33.2	31.7	26.4
С ₄ Н ₈ , мас. %	0.5	1.0	1.1	1.4	1.1	1.4	2.3
С ₅ Н ₁₂ , мас. %	1.2	1.1	0.8	2.2	1.7	1.8	2.1
С5Н14, мас. %	0.1	0.4	1.0	1.1	2.0	2.7	2.0
С ₆ ⁺ алифатические углеводороды, мас. %	7.3	2.8	3.0	2.4	2.4	2.4	2.4
С ₆ Н ₆ , мас. %	0.6	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2
С ₆ Н ₅ СН ₃ , мас. %	6.1	2.6	1.1	3.5	2.9	3.2	1.9
С ₆ H ₅ C ₂ H ₅ , мас. %	0.7	0.7	0.4	0.5	0.5	0.6	0.5
С ₆ Н ₄ (СН ₃) ₂ , мас. %	9.4	7.8	5.6	8.3	8.0	8.1	6.4
С9 ароматические углеводороды, мас. %	7.2	6.2	6.4	5.3	6.1	5.8	6.4
С ₁₀ ароматические углеводороды, мас. %	4.5	3.4	6.8	3.0	3.5	3.2	5.9
С ₁₁ ⁺ ароматические углеводороды, мас. %	2.5	1.5	1.8	1.8	1.5	1.6	1.4

Таблица 15 - Углеводородный состав проб (условия реакции (m(H-ZSM-5)=7.1г, t=350°C).

Таблица 16 - Состав углеводородов, образовавшихся в процессе трансформации метанола m(Kat)=7.1г, t=350⁰C, состав проб соответствует второй отобранной пробе.

W(CH ₃ OH), кг(CH ₃ OH)/(кг(Кат)×ч)	0.3	0.25	0.2	0.1
1	5	4	3	2
СН4, мас. %	3.1	2.7	1.4	1.7
С ₂ Н ₆ , мас. %	1.4	1.9	1.4	1.5
С2Н4, мас. %	1.4	1.9	0.3	1.5
С ₃ Н ₈ , мас. %	34.3	49.9	34.2	37.5
С ₃ Н ₆ , мас. %	0.1	0.1	0.2	0.2
С4Н10, мас. %	41.4	44.6	22.3	22.1
С4Н8, мас. %	0.1	0.2	0.5	0.2
С ₅ Н ₁₂ , мас. %	0.2	0.2	1.2	0.2
С5Н14, мас. %	0.1	0.2	0.1	0.2
С ₆ ⁺ алифатические углеводороды, мас. %	2.0	2.5	7.3	2.7
С ₆ Н ₆ , мас. %	0.8	0.5	0.6	0.2
С6Н5СН3, мас. %	7.7	5.8	6.1	1.7
С ₆ Н ₅ С ₂ Н ₅ , мас. %	0.8	0.7	0.7	0.2
С ₆ Н ₄ (СН ₃) ₂ , мас. %	10.7	8.9	9.4	3.2
С9 ароматические углеводороды, мас. %	6.3	5.5	7.2	2.4
С ₁₀ ароматические углеводороды, мас. %	4.4	4.1	4.5	3.6
С ₁₁ ⁺ ароматические углеводороды, мас. %	2.3	2.0	2.5	1.0

Таблица 17 - Состав углеводородов, образовавшихся в процессе трансформации метанола в углеводороды при варьировании скорости подачи инертного газа m(Kat)=7.1г, t=350°C.

р(СН ₃ ОН), атм	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1
1	6	5	4	3	2
СН4, мас. %	2.8	2.5	2.1	1.4	2.4
С ₂ Н ₆ , мас. %	1.4	1.4	1.6	1.4	1.6
С2Н4, мас. %	0.4	0.3	0.2	0.3	0.1
С ₃ Н ₈ , мас. %	35.1	36.1	43.2	34.2	43.8
С ₃ Н ₆ , мас. %	0.3	0.2	0.1	0.2	0.0
С ₄ H ₁₀ , мас. %	44.0	38.5	30.1	22.3	21.9
С ₄ Н ₈ , мас. %	0.4	0.3	0.2	0.5	0.1
С ₅ Н ₁₂ , мас. %	0.3	0.4	0.2	1.2	0.1
С ₅ Н ₁₄ , мас. %	0.4	0.3	0.3	0.1	0.1
С ₆ ⁺ алифатические углеводороды, мас. %	1.1	1.3	1.0	7.3	1.6
С ₆ Н ₆ , мас. %	0.1	0.2	0.3	0.6	1.2
С ₆ Н ₅ СН ₃ , мас. %	1.3	2.1	2.9	6.1	7.2
С ₆ H ₅ C ₂ H ₅ , мас. %	0.2	0.3	0.3	0.7	0.6
С ₆ Н ₄ (СН ₃) ₂ , мас. %	4.0	5.3	5.7	9.4	7.8
С9 ароматические углеводороды, мас. %	3.7	4.7	4.6	7.2	4.6
С ₁₀ ароматические углеводороды, мас. %	3.0	3.7	4.8	4.5	4.8
С ₁₁ ⁺ ароматические углеводороды, мас. %	1.5	2.4	2.5	2.5	2.1

Таблица 18 - Состав углеводородов, образовавшихся в процессе трансформации метанола в углеводороды при различных температурах m(Kar)=7.1г, t=350⁰C, W_{подачи}=0.2 кг(CH₃OH)/(кг(Kar)*ч).

Наименование	400	350	300	250
1	5	4	3	2
СН4, мас. %	4.4	1.4	1.3	17.5
С2Н6, мас. %	2.4	1.4	21.9	40.1
С2Н4, мас. %	0.2	0.3	2.2	-
С ₃ Н ₈ , мас. %	37.2	34.2	9.5	42.4
С ₃ Н ₆ , мас. %	0.1	14.0	15.0	-
С ₄ Н ₁₀ , мас. %	30.4	8.5	35.0	-
С ₄ Н ₈ , мас. %	0.2	0.5	2.1	-
С5Н12, мас. %	0.1	1.2	1.6	-
С5Н14, мас. %	0.2	0.1	1.1	-
С ₆ +алифатические углеводороды, мас. %	4.3	7.3	1.7	-
С ₆ Н ₆ , мас. %	0.5	0.6	0.3	-
С ₆ Н ₅ СН ₃ , мас. %	4.8	6.1	0.2	-
С ₆ H ₅ C ₂ H ₅ , мас. %	0.6	0.7	1.0	-
С ₆ Н ₄ (СН ₃) ₂ , мас. %	7.3	9.4	0.4	-
С9 ароматические углеводороды, мас. %	3.8	7.2	3.8	-
С ₁₀ ароматические углеводороды, мас. %	2.1	4.5	4.2	-
С ₁₁ ⁺ ароматические углеводороды, мас. %	1.6	2.5	0.2	_

Наименование	Исх.	1M	0.6M	0.2M	0.1M	0.05M	0.01M
СН4, мас. %	0.8	0.4	2.2	1.5	1.4	1.4	1.9
С2Н6, мас. %	3.2	5.4	5	4.8	4.6	3.8	3.5
С2Н4, мас. %	2.4	4.8	4.1	3.5	3.1	2.8	2.6
С ₃ Н ₈ , мас. %	30.6	13.1	25.7	29.8	30.2	30.4	30.6
С ₃ Н ₆ , мас. %	12.4	2.6	3.8	4.5	5.2	6.7	7.4
С ₄ H ₁₀ , мас. %	5.3	12.4	10.4	8.3	6.2	5.1	5
С ₄ Н ₈ , мас. %	0.4	1.5	1.6	1.2	1.7	2.1	3.4
С ₅ Н ₁₂ , мас. %	1.5	0.4	0.5	0.8	1.1	1.2	1.4
С5Н14, мас. %	0.1	0.4	1.2	1.4	1.8	0.5	0.3
С ₆ +алифатические углеводороды, мас. %	4.1	2.8	3	2.4	2.4	2.4	2.4
С ₆ Н ₆ , мас. %	5.1	12.4	11.3	10.6	7.1	5.6	5
С ₆ Н ₅ СН ₃ , мас. %	5.8	2.6	1.1	3.5	2.9	3.2	1.9
С ₆ H ₅ C ₂ H ₅ , мас. %	10.3	12.4	10.3	9.1	7.50	6.2	6
С ₆ Н ₄ (СН ₃) ₂ , мас. %	1.4	0.8	0.9	1	1.1	1.2	1.2
С9 ароматические углеводороды, мас. %	12.4	23.4	10.4	12.6	17.3	22.4	23.9
С ₁₀ ароматические углеводороды, мас. %	3.1	3.4	5.2	4.1	3.1	3.2	3
С ₁₁ ⁺ ароматические углеводороды, мас. %	1.5	1.5	1.8	1.8	1.5	1.6	1.4

Таблица 19 - Углеводородный состав проб (условия реакции (m(H-ZSM-5)=7.1 г, t=350°C)

Таблица 20 - Состав углеводородов, образовавшихся в процессе трансформации этанола m(Kar)=7.1r, t=350⁰C, состав проб соответствует второй отобранной пробе.

W(CH ₃ OH), кг(CH ₃ OH)/(кг(Кат)×ч)	0.3	0.25	0.2	0.1
1	5	4	3	2
СН4, мас. %	1.4	2.7	1.8	1.5
С ₂ Н ₆ , мас. %	2.8	5.8	5.4	4.2
С2Н4, мас. %	3.2	6.2	0.3	1.5
С ₃ Н ₈ , мас. %	18.7	6.3	12.4	15.6
С ₃ Н ₆ , мас. %	2.1	4.8	3.2	2.8
С4Н10, мас. %	12.2	8.2	9.3	10.7
С ₄ Н ₈ , мас. %	2.4	4.9	4.1	3.6
С ₅ Н ₁₂ , мас. %	0.5	1.8	1.6	1.1
С ₅ Н ₁₄ , мас. %	0.8	2.4	1.9	1
С ₆ ⁺ алифатические углеводороды, мас. %	1.4	5.9	5.1	3.7
С ₆ Н ₆ , мас. %	5.4	16.4	14.2	10.2
С ₆ Н ₅ СН ₃ , мас. %	2.1	4.2	3.6	2.8
С ₆ H ₅ C ₂ H ₅ , мас. %	21.3	17.2	20.1	23.7
С ₆ Н ₄ (СН ₃) ₂ , мас. %	3.2	4.5	4.1	3.7
С9 ароматические углеводороды, мас. %	18.9	5.5	7.2	7.5
С ₁₀ ароматические углеводороды, мас. %	2.1	4.1	4.5	3.6
С ₁₁ ⁺ ароматические углеводороды, мас. %	1.8	2	2.5	1

Таблица 21 - Состав углеводородов, образовавшихся в процессе трансформации этанола в углеводороды при варьировании скорости подачи инертного газа m(Kat)=7.1г, t=350°C.

p(C ₂ H ₅ OH), атм	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1
1	2	3	4	5	6
СН4, мас. %	1.4	2.7	1.8	1.5	1.5
С ₂ Н ₆ , мас. %	5.4	12.7	21.3	32.4	32.1
С2Н4, мас. %	7.1	13.9	24.5	29.8	38.1
С ₃ Н ₈ , мас. %	18.7	6.3	5.2	3.1	1.4
С ₃ Н ₆ , мас. %	2.1	4.8	1.4	1.2	0.9
С ₄ Н ₁₀ , мас. %	12.2	8.2	2.1	1.3	1
С ₄ Н ₈ , мас. %	2.4	4.9	4.1	3.6	3.6
С5Н12, мас. %	0.5	1.8	1.6	1.1	1.1
С ₅ Н ₁₄ , мас. %	0.8	2.4	1.9	1	1
С6+алифатические углеводороды, мас. %	4.4	5.9	5.1	3.7	3.7
С ₆ Н ₆ , мас. %	5.4	4.2	2.1	1.7	0.3
С ₆ Н ₅ СН ₃ , мас. %	1.8	1.5	1.2	1	0.4
С ₆ H ₅ C ₂ H ₅ , мас. %	15.6	14.3	10.8	8.4	6.2
С ₆ Н ₄ (СН ₃) ₂ , мас. %	1.5	1.2	0.8	0.6	0.3
С9 ароматические углеводороды, мас. %	14.9	12	10.9	8.1	6.3
С ₁₀ ароматические углеводороды, мас. %	1.6	1.1	0.9	0.5	0.3
С ₁₁ ⁺ ароматические углеводороды, мас. %	0.9	0.5	0.4	0.3	0.1

Таблица 22 - Состав углеводородов, образовавшихся в процессе трансформации этанола в углеводороды при различных температурах m(Kat)=7.1r, t=350^oC, W_{подачи}=0.2 кг(C₂H₅OH)/(кг(Kat)*ч).

Наименование	400	350	300	250
1	5	4	3	2
СН4, мас. %	15.3	0.7	0.6	0.3
С2Н6, мас. %	5.4	4.2	3.6	4.8
С2Н4, мас. %	7.3	6.9	29.7	89.2
С ₃ Н ₈ , мас. %	5.1	4.2	3.1	1.1
С ₃ Н ₆ , мас. %	7.8	6.2	5.7	3.1
С ₄ Н ₁₀ , мас. %	12.1	8.4	4.1	0
С4Н8, мас. %	12.6	10.8	5.3	0
С ₅ Н ₁₂ , мас. %	1.9	3.2	5.4	0
С5Н14, мас. %	0.2	0.1	1.1	0
С ₆ +алифатические углеводороды, мас. %	1.2	5.8	3.1	0
С ₆ Н ₆ , мас. %	15.4	28.3	32.4	0
С ₆ Н ₅ СН ₃ , мас. %	3.2	5.8	1.4	0
С ₆ Н ₅ С ₂ Н ₅ , мас. %	12.4	11.3	4.5	0
С ₆ Н ₄ (СН ₃) ₂ , мас. %	1.2	3.4	0.2	0
С9 ароматические углеводороды, мас. %	1.2	0.4	0.3	0
С ₁₀ ароматические углеводороды, мас. %	0.4	0.3	0.3	0
С ₁₁ ⁺ ароматические углеводороды, мас. %	0.1	0.1	0.2	0

Наименование	Исх.	1M	0.6M	0.2M	0.1M	0.05M	0.01M
СН4, мас. %	0.24	4.15	3.86	3.14	2.42	1.81	1.03
С2Н6, мас. %	0.72	1.85	1.63	1.42	1.12	0.84	0.72
С2Н4, мас. %	0.27	0.34	0.25	0.23	0.21	0.14	0.12
С ₃ Н ₈ , мас. %	24.1	42.6	36.8	31.2	28.2	26.5	25.1
С ₃ Н ₆ , мас. %	5.12	24.6	21.7	18.3	12.4	7.5	6.3
С ₄ Н ₁₀ , мас. %	1.2	0.15	0.26	0.32	0.41	0.53	0.68
С ₄ Н ₈ , мас. %	0.3	2.6	2.9	1.5	1.4	0.5	0.3
С ₅ Н ₁₂ , мас. %	1.5	0.4	0.5	0.8	1.1	1.2	1.4
С5Н14, мас. %	0.52	2.6	2.4	1.8	1.6	1.4	0.7
С ₆ ⁺ алифатические углеводороды, мас. %	28.15	10.3	5.8	14.3	16.3	18.4	20.3
С ₆ Н ₆ , мас. %	5.1	1.2	11.3	10.6	7.1	5.6	5
С ₆ Н ₅ СН ₃ , мас. %	0.26	1.3	1.1	3.5	2.9	3.2	1.9
С ₆ H ₅ C ₂ H ₅ , мас. %	5.4	2.7	2.9	3.2	4.5	4.7	5.2
С ₆ Н ₄ (СН ₃) ₂ , мас. %	1.4	0.8	0.9	1	1.1	1.2	1.2
С ₉ ароматические углеводороды, мас. %	21.4	0.2	1.5	5.8	17.3	22.4	23.9
С ₁₀ ароматические углеводороды, мас. %	3.1	3.4	5.2	4.1	3.1	3.2	3.5
С ₁₁ ⁺ ароматические углеводороды, мас. %	1.2	1.1	1.3	1.2	1.1	1.3	1.9

Таблица 23 - Углеводородный состав проб (условия реакции (G(пропанола)=0.4 кг(C₃H₇OH)/(кг(Kaт)*ч), m(H-ZSM-5)=7.1г, t=350⁰C).

Таблица 24 - Состав углеводородов, образовавшихся в процессе трансформации изопропанола m(Kat)=7.1г, t=350⁰C, состав проб соответствует второй отобранной пробе.

W(C ₃ H ₇ OH), кг(C ₃ H ₇ OH)/(кг(Kат)×ч)	0.3	0.25	0.2	0.1
1	5	4	3	2
СН4, мас. %	5.3	2.7	1.8	1.5
С2Н6, мас. %	2.8	5.8	5.4	4.2
С2Н4, мас. %	3.2	6.2	0.3	1.5
С ₃ Н ₈ , мас. %	38.7	16.3	12.4	1.2
С ₃ Н ₆ , мас. %	14.4	8.92	3.2	2.8
С4Н10, мас. %	1.4	2.8	2.9	3.5
С4Н8, мас. %	2.4	4.9	4.1	3.6
С ₅ Н ₁₂ , мас. %	0.5	1.8	1.6	1.1
С5Н14, мас. %	0.8	2.4	1.9	1
С ₆ ⁺ алифатические углеводороды, мас. %	1.4	5.9	5.1	3.7
С ₆ Н ₆ , мас. %	10.4	15.6	24.1	24.6
С ₆ Н ₅ СН ₃ , мас. %	1.9	2.4	3.2	3.8
С ₆ H ₅ C ₂ H ₅ , мас. %	0.7	0.9	1.5	5.7
С ₆ Н ₄ (СН ₃) ₂ , мас. %	0.3	0.5	1.2	1.4
С9 ароматические углеводороды, мас. %	10.1	12.7	15.2	17.3
С ₁₀ ароматические углеводороды, мас. %	4.3	8.6	12.5	18.3
${ m C_{11}}^+$ ароматические углеводороды, мас. %	1.9	2.4	5.7	6.3

Таблица 25 - Состав углеводородов, полученных в результате трансформации изопропанола в углеводороды при варьировании скорости подачи инертного газа m(Kat)=7.1г, t=350°C.

p(C ₃ H ₇ OH), атм	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1
1	2	3	4	5	6
СН4, мас. %	1.2	1.4	1.8	2.4	2.6
С ₂ Н ₆ , мас. %	1.5	2.4	2.8	3.2	4.5
С2Н4, мас. %	3.6	4.2	4.8	5.3	6.9
С ₃ Н ₈ , мас. %	12.6	15.8	24.7	32.1	34.12
С ₃ Н ₆ , мас. %	4.6	9.2	11.4	15.6	17.9
С ₄ Н ₁₀ , мас. %	1.2	4.8	5.9	6.2	6.8
С4Н8, мас. %	0.4	1.9	2.7	3.2	3.4
С ₅ Н ₁₂ , мас. %	0.3	0.8	1.2	1.4	1.5
С ₅ Н ₁₄ , мас. %	0.4	0.6	0.8	0.9	1.1
С ₆ +алифатические углеводороды, мас. %	7.2	3.1	2.4	1.8	1.5
С ₆ Н ₆ , мас. %	28.3	18.9	8.5	6.2	4.3
С ₆ Н ₅ СН ₃ , мас. %	2.4	1.9	1.5	1.4	1.2
С ₆ H ₅ C ₂ H ₅ , мас. %	4.3	3.8	3.2	2.9	2.7
С ₆ Н ₄ (СН ₃) ₂ , мас. %	1.5	1.2	0.8	0.6	0.3
С9 ароматические углеводороды, мас. %	25.4	24.4	21.3	11.2	8.4
С ₁₀ ароматические углеводороды, мас. %	2.5	2.8	2.4	1.9	1.7
С ₁₁ ⁺ ароматические углеводороды, мас. %	2.4	2.8	2.1	1.4	1.1

Таблица 36 - Состав углеводородов, образовавшихся в процессе трансформации пропанола в углеводороды при различных температурах m(Kat)=7.1г, t=350⁰C, W_{подачи}=0.2 кг(C₃H₇OH)/(кг(Kat)*ч).

Наименование	400	350	300	250
1	5	4	3	2
СН4, мас. %	13.1	12.4	7.5	1.5
С ₂ Н ₆ , мас. %	4.4	4.2	3.6	4.8
С2Н4, мас. %	1.2	0.6	0.4	0.2
С ₃ Н ₈ , мас. %	15.2	12.3	30.8	41.9
С ₃ Н ₆ , мас. %	3.8	18.9	34.2	52.4
С ₄ H ₁₀ , мас. %	5.1	2.1	1.1	0
С ₄ Н ₈ , мас. %	4.2	3.7	1.9	0
С ₅ Н ₁₂ , мас. %	1.5	1.4	0.3	0
С5Н14, мас. %	1.1	0.4	0.2	0
С ₆ ⁺ алифатические углеводороды, мас. %	1.8	0.9	0.4	0
С ₆ Н ₆ , мас. %	22.4	21.6	8.5	0
С ₆ Н ₅ СН ₃ , мас. %	1.5	0.7	0.4	0
С ₆ Н ₅ С ₂ Н ₅ , мас. %	2.8	2.4	1.5	0
С ₆ Н ₄ (СН ₃) ₂ , мас. %	2.4	1.8	1.2	0
С9 ароматические углеводороды, мас. %	18.6	17.2	7.1	0
С ₁₀ ароматические углеводороды, мас. %	0.8	0.5	0.1	0
С ₁₁ ⁺ ароматические углеводороды, мас. %	0.1	0.1	0.1	0

Наименование	Исх.	1M	0.6M	0.2M	0.1M	0.05M	0.01M
СН4, мас. %	0.13	8.14	5.16	3.18	2.14	1.8	0.7
С2Н6, мас. %	0.56	1.92	1.32	1.14	0.95	0.71	0.64
С2Н4, мас. %	0.27	0.42	0.36	0.32	0.28	0.24	0.15
С ₃ Н ₈ , мас. %	3.18	5.16	4.24	3.75	2.14	2.9	1.15
С ₃ Н ₆ , мас. %	1.29	5.48	4.19	3.64	3.12	2.15	1.18
С ₄ Н ₁₀ , мас. %	6.47	24.1	30.5	24.1	21.3	18.4	20.14
С ₄ Н ₈ , мас. %	5.12	35.3	25.4	20.1	16.7	12.1	7.18
С ₅ Н ₁₂ , мас. %	2.4	1.8	1.6	1.4	1.2	0.7	0.4
С ₅ Н ₁₄ , мас. %	1.5	2.3	2	1.5	1.1	0.9	0.6
С ₆ ⁺ алифатические углеводороды, мас. %	24.1	5.2	7.4	15.6	24.3	25.9	27.6
С ₆ Н ₆ , мас. %	1.5	2.4	3.2	3.8	4.2	5.6	1.8
С ₆ Н ₅ СН ₃ , мас. %	0.15	2.5	2.3	1.5	0.7	0.6	0.3
С ₆ H ₅ C ₂ H ₅ , мас. %	28.4	2.7	7.4	12.1	15.6	20.4	28.1
С ₆ Н ₄ (СН ₃) ₂ , мас. %	1.4	0.8	0.9	1	1.1	1.2	1.2
С9 ароматические углеводороды, мас. %	1.2	0.5	1.4	1.8	2.3	2.8	4.1
С ₁₀ ароматические углеводороды, мас. %	24.3	3.4	5.2	4.1	3.1	3.2	3.5
С ₁₁ ⁺ ароматические углеводороды, мас. %	0.4	0.75	0.91	0.38	0.15	0.26	0.12

Таблица 27 - Углеводородный состав проб (условия реакции (G(бутанола)=0.4 кг(C₄H₈OH)/(кг(Kат)*ч), m(H-ZSM-5)=7.1г, t=350⁰C).

Таблица 28 - Состав углеводородов, образовавшихся в процессе трансформации бутанола m(Kat)=7.1г, t=350°C, состав проб соответствует второй отобранной пробе.

W(C4H9OH), кг(C4H9OH)/(кг(Кат)×ч)	0.3	0.25	0.2	0.1
1	5	4	3	2
СН4, мас. %	9.8	8.3	7.5	6.2
С2Н6, мас. %	0.7	5.8	5.4	4.2
С2Н4, мас. %	0.6	6.2	0.3	1.5
С ₃ Н ₈ , мас. %	8.7	5.2	4.3	2.4
С ₃ Н ₆ , мас. %	2.4	4.1	3.2	2.4
С4Н10, мас. %	36.2	24.1	18.3	15.8
С4Н8, мас. %	25.1	4.9	4.1	3.6
С ₅ Н ₁₂ , мас. %	0.3	1.8	1.6	1.1
С ₅ Н ₁₄ , мас. %	0.2	2.4	1.9	1
С ₆ ⁺ алифатические углеводороды, мас. %	0.8	5.9	5.1	3.7
С ₆ Н ₆ , мас. %	11.7	14.7	24.3	27.8
С ₆ Н ₅ СН ₃ , мас. %	0.24	0.81	1.24	2.14
С ₆ Н ₅ С ₂ Н ₅ , мас. %	0.15	0.35	0.75	0.84
С ₆ Н ₄ (СН ₃) ₂ , мас. %	0.14	0.42	0.83	1.2
С9 ароматические углеводороды, мас. %	1.3	1.8	2.6	3.4
С ₁₀ ароматические углеводороды, мас. %	1.4	5.3	12.1	14.8
С ₁₁ ⁺ ароматические углеводороды, мас. %	0.7	2.4	5.7	6.3

p(C4H9OH), атм	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1
1	2	3	4	5	6
СН4, мас. %	0.5	0.71	0.92	0.96	1.2
С2Н6, мас. %	0.24	0.35	0.42	0.84	1.2
С2Н4, мас. %	0.32	0.41	0.48	0.56	0.64
С ₃ Н ₈ , мас. %	1.26	2.4	3.2	3.8	4.1
С ₃ Н ₆ , мас. %	1.5	1.8	2.4	2.9	3.2
С ₄ H ₁₀ , мас. %	1.2	4.8	5.9	6.2	6.8
С ₄ Н ₈ , мас. %	3.2	8.7	11.2	17.3	19
С5Н12, мас. %	0.1	0.15	0.19	0.21	0.24
С5Н14, мас. %	0.15	0.17	0.24	0.28	0.32
С ₆ ⁺ алифатические углеводороды, мас. %	3.8	3.9	4.2	5.26	7.12
С ₆ Н ₆ , мас. %	28.3	40.19	42.19	45.16	48.28
С ₆ Н ₅ СН ₃ , мас. %	2.4	1.9	1.5	1.4	1.2
С ₆ H ₅ C ₂ H ₅ , мас. %	4.3	3.8	3.2	2.9	2.7
С ₆ Н ₄ (СН ₃) ₂ , мас. %	2.6	1.8	1.4	1.1	0.8
С9 ароматические углеводороды, мас. %	3.1	2.8	2.5	2.1	1.2
С ₁₀ ароматические углеводороды, мас. %	42.4	24.1	16.7	5.9	1.7
С ₁₁ ⁺ ароматические углеводороды, мас. %	2.4	2.8	2.1	1.4	1.1

Таблица 29 - Состав продуктов, полученных в процессе превращения бутанола в углеводороды при варьировании скорости подачи инертного газа m(Kat)=7.1г, t=350°C.

Таблица 30 - Состав углеводородов, образовавшихся в процессе трансформации бутанола в углеводороды, m(Kat)=7.1г, t=350⁰C, W_{подачи}=0.2 кг(C₄H₉OH)/(кг(Kat)*ч).

Наименование	400	350	300	250
1	5	4	3	2
СН4, мас. %	12.4	8.3	5.2	3.1
С ₂ Н ₆ , мас. %	0.5	0.7	0.4	0.3
С2Н4, мас. %	1.4	0.6	0.2	0.1
С ₃ Н ₈ , мас. %	5	4.8	3.2	2.4
С ₃ Н ₆ , мас. %	2.7	2.4	2.1	1.8
С4Н10, мас. %	26.1	32.1	48.6	53.4
С4Н8, мас. %	20.5	27.4	27.9	38.3
С5Н12, мас. %	1.8	1.2	0.4	0
С ₅ Н ₁₄ , мас. %	1.4	1.1	0.3	0
С ₆ +алифатические углеводороды, мас. %	2.4	1.8	1.6	0
С6Н6, мас. %	12.1	10.3	4.2	0
С6Н5СН3, мас. %	1.2	0.6	0.2	0
С6Н5С2Н5, мас. %	1.4	1.2	0.8	0
С ₆ Н ₄ (СН ₃) ₂ , мас. %	1.9	1.6	0.8	0
С9 ароматические углеводороды, мас. %	8.3	6.2	4.3	0
С ₁₀ ароматические углеводороды, мас. %	0.8	0.5	0.1	0
С11 ⁺ ароматические углеводороды, мас. %	0.1	0.1	0.1	0