

Бровко Роман Викторович

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

Специальность 1.4.4 – Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Тверь - 2025

Работа выполнена на кафедре биотехнологии, химии и стандартизации федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет».

**Научный руководитель** доктор химических наук, доцент  
**Долуда Валентин Юрьевич**

**Официальные оппоненты:** **Голубина Елена Владимировна**,  
доктор химических наук, доцент, ФГБОУ ВО  
«Московский государственный университет им.  
М.В. Ломоносова», доцент кафедры  
физической химии;

**Жукова Анна Ивановна**,  
кандидат химических наук, доцент, ФГАОУ ВО  
«Российский университет дружбы народов  
имени Патриса Лумумбы», доцент кафедры  
физической и коллоидной химии

**Ведущая организация** Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт органической  
химии им. Н.Д. Зелинского Российской  
академии наук

Защита состоится 19 июня 2025 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.411.02 при ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый переулок, 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Тверского государственного университета по адресу: 170100, г. Тверь, ул. Советская, д. 58 и в сети Интернет на сайте ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» <https://dissertations.tversu.ru>

Автореферат разослан « \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2025 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Е.В. Барабанова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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 уголь, 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, молекулярно-кинетических 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.

2. 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.

4. 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 брэнстедовских 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 брэнстедовских 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 °С 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 объёмной 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 объёмного 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 длинны 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 конвертации 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°C.

2. 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%.

3. Щелочная обработка цеолита ZSM-5 способствует увеличению площади поверхности мезопор, снижению площади поверхности микропор, уменьшению соотношения Si/Al и уменьшению количества брэнстедовских центров при

сохранении соотношения количеств слабых и сильных брэнстедовских 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 °С 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 скорости 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 брэнстедовских 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 результатов обеспечивалась использованием поверенного лабораторного и технологического оборудования с установленными значениями погрешностей определения, многократным повторным проведением экспериментов и использованием основных положений теории планирования экспериментов. Для обоснования полученных результатов использовались положения термодинамики химических 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 страницы, диссертация содержит 93 рисунка и 30 таблицы, список литературных источников содержит 150 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность изучения физико-химических аспектов получения синтетических углеводородов путем трансформации спиртов на поверхности цеолитов, сформулированы цель и основные задачи исследования. Отмечена научная новизна полученных результатов, заключающаяся в определении особенностей образования углеводородов путем трансформации спиртов различного строения. Показана теоретическая и практическая значимость проведенных прикладных и теоретических исследований, также представлены положения, выносимые на защиту, и апробация полученных результатов на различных научных конференциях.

В **первой главе** «Обзор литературы» приведен обзор основных литературных источников по вопросам трансформации спиртов различного строения на поверхности цеолитов. Показано, что процесс трансформации спиртов (Рисунок 1) является сложным.

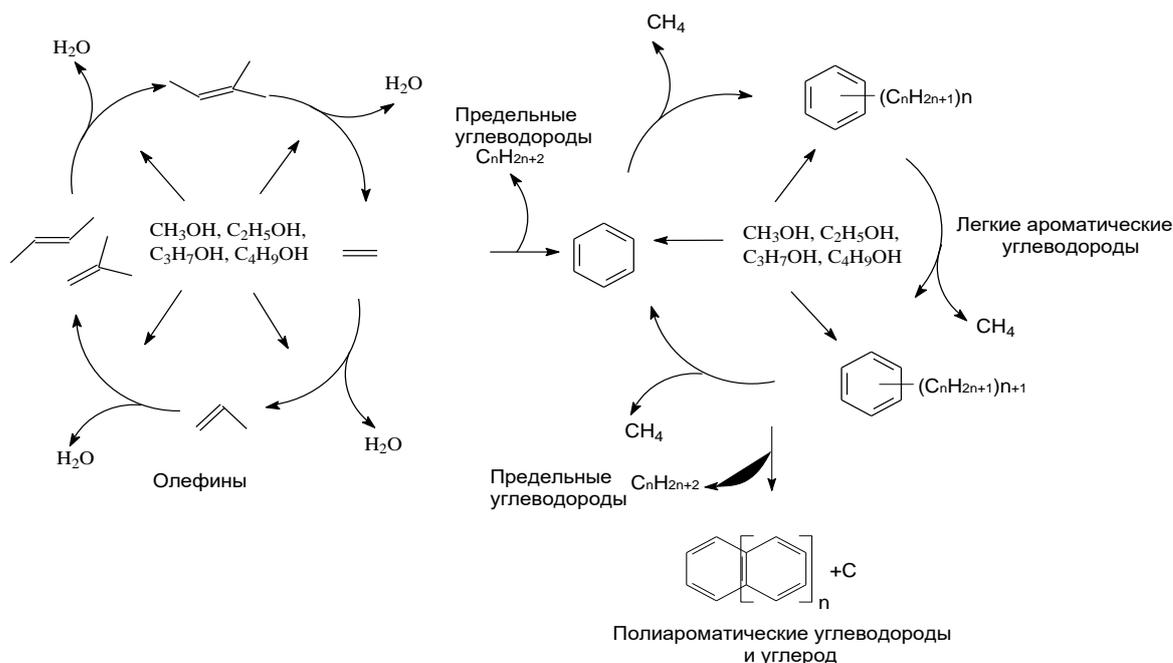


Рисунок 1. Схема химических превращений, протекающих в ходе процесса трансформации спиртов в углеводороды.

В его состав входят реакции образования и роста углеводородной цепи олефинов; образование циклических углеводородов; реакции переноса водорода с образованием соответствующих ароматических соединений и предельных углеводородов; реакции получения замещенных бензолов; реакции термической деструкции углеводородов с образованием метана; реакции образования полиароматических соединений, а также процессы термической деструкции полиароматических углеводородов с образованием углерода. Показана актуальность и востребованность изучения физико-химических особенностей трансформации спиртов в углеводороды.

Во **второй** главе «Материалы и методы» представлены сведения об использованных реактивах и материалах, приведена методика модификации цеолита H-ZSM-5 гидроксидом натрия, заключающаяся (Рисунок 2а) в последовательной промывке образцов водой и раствором гидроксида натрия с последующей промывкой водой и 1М раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$  для перевода образцов цеолита в  $\text{NH}_2$ -форму с последующим кальцинированием образцов при  $550^\circ\text{C}$  для получения кислотной формы.

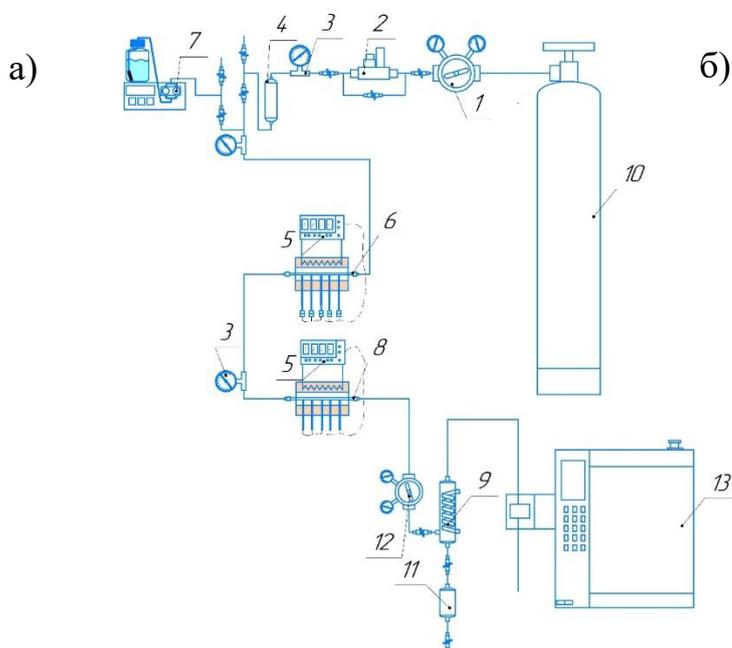


Рисунок 2. а) схема получения образцов цеолита H-ZSM-5 для проведения трансформации спиртов в углеводороды, б) установка для проведения трансформации спиртов: (1- редуктор давления азота, 2 – дозатор массового расхода азота, 3- манометр, 4 – буферная ёмкость, 5 – контроллер температуры, 6 – испаритель, 7-насос для подачи спирта, 8 –реактор, 9 – холодильник, 10 – баллон с азотом, 11 - коллектор фракций, 12 – регулятор давления в системе, 13 – хроматограф)

Приведена методика проведения экспериментов по трансформации спиртов на поверхности цеолита H-ZSM-5 в углеводороды, для чего использована специально спроектированная установка (Рисунок 2б). В испаритель 6, нагретый до необходимой температуры ( $250\text{-}400^\circ\text{C}$ ) и заполненный стеклянными шариками, подается спирт с расходом  $0.01\text{-}0.4$  мл/мин насосом 7. При этом происходит образование паровой смеси. Газовая смесь спиртов и/или азота попадает в реактор 8, заполненный цеолитом и нагретый до необходимой

реакционной температуры (250-400°C). Газовые пробы отбираются с частотой раз в час автоматическим дозатором хроматографом. Жидкие пробы отбираются в соответствии с методикой эксперимента, определяется масса, доля жидкой и газовых фракций и состав водной фазы, состав жидкой органической фракции и состав газовой фазы.

Также приведена методика определения отношения Si/Al, методики хроматографического и хроматомасс-спектроскопического анализов продуктов реакции, также представлены методики исследования поверхности образцов цеолитов методом низкотемпературной адсорбции азота и определения числа брэнстедовских кислотных активных центров на поверхности цеолита методом хемосорбции аммиака.

В третьей главе «Термодинамические и теоретические особенности трансформации спиртов в углеводороды» представлены результаты расчетов равновесного состава реакционной среды, произведен расчет вероятности соударений типа “молекула-молекула”, “молекула-стенка”, “молекула-активный центр”, а также величин свободного пробега и эффективная длина поры цеолита H-ZSM-5 для преимущественного образования легких ароматических углеводородов.

Для определения равновесного состава реакционной массы использовалась свободная энергия Гиббса, зависимость которой от температуры имеет вид (1).

$$\Delta G^T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T(\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT) \quad (1),$$

где  $\Delta G$  – изменение энергии Гиббса, Дж/моль;  $\Delta H_{298}^0$  – изменение стандартной энтальпии химического превращения, Дж/моль,  $\Delta C_p$  – изменение теплоемкости в ходе протекания химической реакции, Дж/(моль·К),  $\Delta S_{298}^0$  – стандартное изменение энтропии в ходе прохождения химического превращения, Дж/моль; T – температура проведения химического процесса, К.

Для определения зависимости теплоемкости реагирующих веществ использовался полином (2).

$$C_p = a + bT + c'/T^2 + cT^2 \quad (2),$$

где a, b, c, c' – корреляционные коэффициенты.

Константа равновесия определялась из уравнения Вант-Гоффа:

$$\Delta G = -RT \ln(K^0) \quad (3),$$

где R – газовая постоянная, 8.31 Дж/(моль·К); K<sup>0</sup> – константа равновесия реакции.

Подставляя уравнения (1)-(2) в уравнение (3), выражаем константу равновесия и получаем уравнение (4).

$$\ln K^0 = \frac{\Delta S_{298}^0}{R} - \frac{\Delta H_{298}^0}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \left( \ln \left( \frac{T}{298} \right) - \frac{T-298}{T} \right) + \frac{\Delta b}{R} \left( T - 298 - \frac{T^2 - 298^2}{2T} \right) + \frac{\Delta c'}{R} \left( \frac{1}{T} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) - \frac{1}{2} \left( \frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right) \right) + \frac{\Delta c}{R} \left( \frac{1}{2} (T^2 - 298^2) - \frac{1}{3T} (T^3 - 298^3) \right) \quad (4),$$

где  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$ ,  $\Delta c'$  – изменение корреляционных коэффициентов в ходе реакции.

Полученный углеводородный состав приведен на рисунке 3. Максимальное количество фракций легких ароматических углеводородов (бензол, толуол, ксилолы, диэтилбензол, этил, пропил, бутил замещенные бензолы) и ксилолов наблюдается при температуре 300-350°C. Повышение реакционной температуры выше 350°C способствует увеличению содержания олефинов, полизамещенных

бензолов и полиароматических соединений. Таким образом, диапазон 300-350 °С можно считать оптимальным для преимущественного накопления легких ароматических углеводородов.

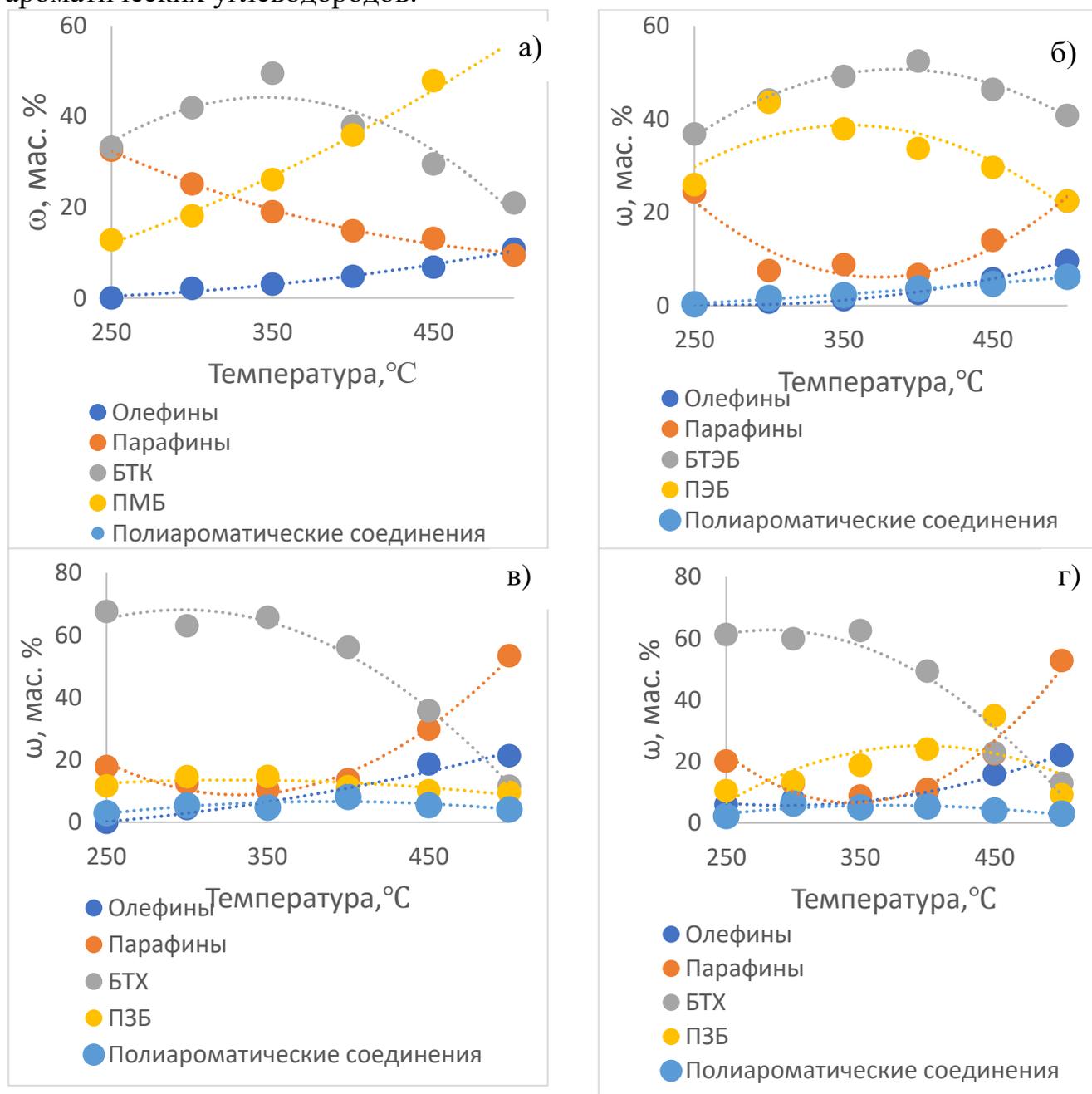


Рисунок 3. Углеводородный состав равновесной реакционной массы трансформации а) метанола, б) этанола, в) изопропанола, г) бутанола в углеводороды

Протекание реакции в одномерных каналах цеолитов может быть рассмотрено с позиции Кнудсеновской диффузии, газовой диффузии и конфигурационной диффузии. Граница между режимами диффузии определяется вероятностью бимолекулярного столкновения, столкновения молекулы и стенки, столкновения молекулы с активным центром. Выведенные уравнения (5) и (6) возможно использовать для оценки соотношения столкновений типа “молекула-активный центр”, “молекула-молекула” и “молекула-стенка” (Рисунок 3).

$$\frac{C_{M-c}}{C_{M-m}} = \frac{d_M}{3\sqrt{2}d_K\rho_v} \quad (5)$$

$$\frac{C_{M-acc}}{C_{M-m}} = \frac{\gamma d_M}{3\sqrt{2}d_K\rho_v} \quad (6),$$

где  $d_M$  – диаметр молекулы, м;  $d_K$  – диаметр поры, м;  $\rho_v$  – молекулярная объемная плотность диффундирующей молекулы (5);  $\rho_v$  – молекулярная объемная плотность заполнения канала цеолита (6);  $\gamma$  – доля поверхности поры цеолита, занятая активными центрами.

Необходимо отметить (Рисунок 4), что в области низкой плотности заполнения каналов  $\rho_v$ , менее 5%, наблюдается превалирование столкновений типа “молекула-стенка” и “молекула-активный центр” над столкновениями типа “молекула-молекула” для всех исходных соединений. В области объемной плотности заполнения каналов 5-15% наблюдается снижение доли этих столкновений 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%.

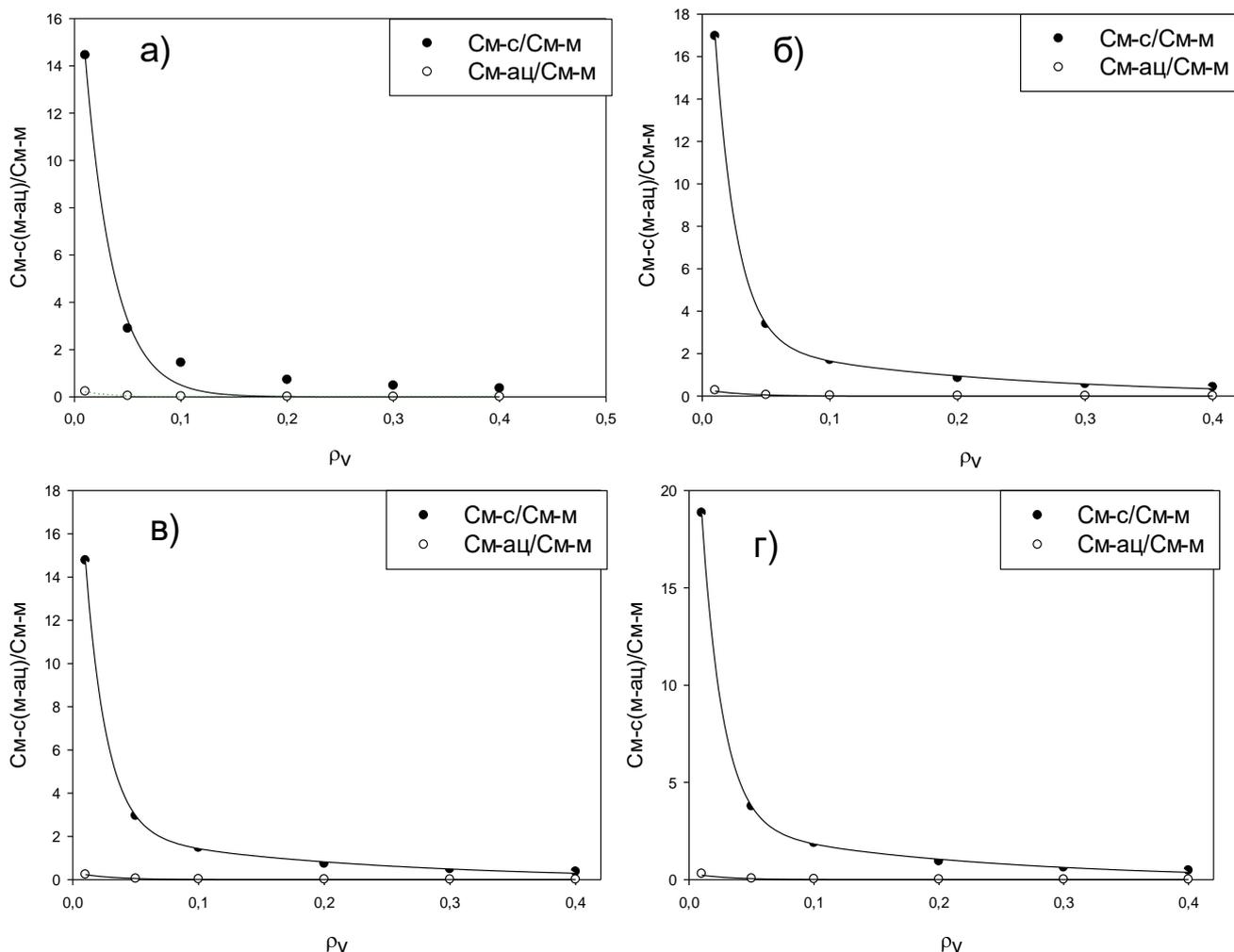


Рисунок 4. Соотношение числа соударений типа молекула-стенка/ молекула-молекула и молекула-активный центр/молекула-молекула для а) метанола, б) этанола, в) изопропанола, г) бутанола

Щелочная модификация алюмосиликатов является эффективным методом изменения их структурных характеристик. Была проведена обработка цеолита H-ZSM-5 (НКС) 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 рисунке 5. Щелочная обработка цеолита ZSM-5 (Рисунок 5а) способствует увеличению площади поверхности мезопор и снижению площади поверхности микропор, что свидетельствует о частичной деструкции микропор. При этом для образца цеолита, обработанного 1M раствором гидроксида натрия, также наблюдается уменьшение площади поверхности мезопор (Рисунок 5а).

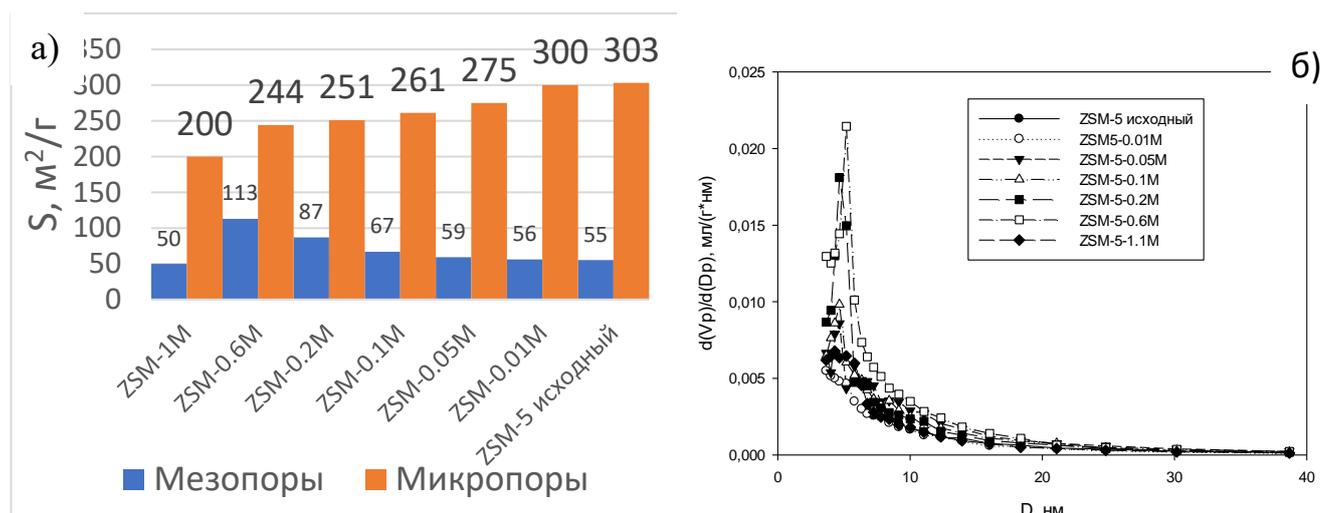


Рисунок 5. а) Зависимость площади микро и мезопор для образцов цеолита H-ZSM-5 обработанных щелочью; б) Распределение объема пор по размерам для цеолита ZSM-5 после модификации растворами NaOH

Наблюдается увеличение объема пор (Рисунок 5б) с диаметром 5-7 нм при увеличении концентрации щелочи от 0.01 до 0.6M, а дальнейшее увеличение концентрации щелочи способствует коллапсу мезопор.

Образование мезопор происходит за счет частичного растворения оксида кремния и его вымывания с поверхности микропор, что в свою очередь приводит к уменьшению соотношения Si/Al (Рисунок 6). Количество активных кислотных брэнстедовских центров (Рисунок 6б) при щелочной обработке цеолита H-ZSM-5 уменьшается на 30 %.

Соотношение сильных и слабых брэнстедовских активных центров (Рисунок 7) увеличивается от 2.100 до 2.125 при увеличении концентрации щелочи до 6M, дальнейшее увеличение концентрации щелочи до 1M приводит к уменьшению соотношения до 2.115.

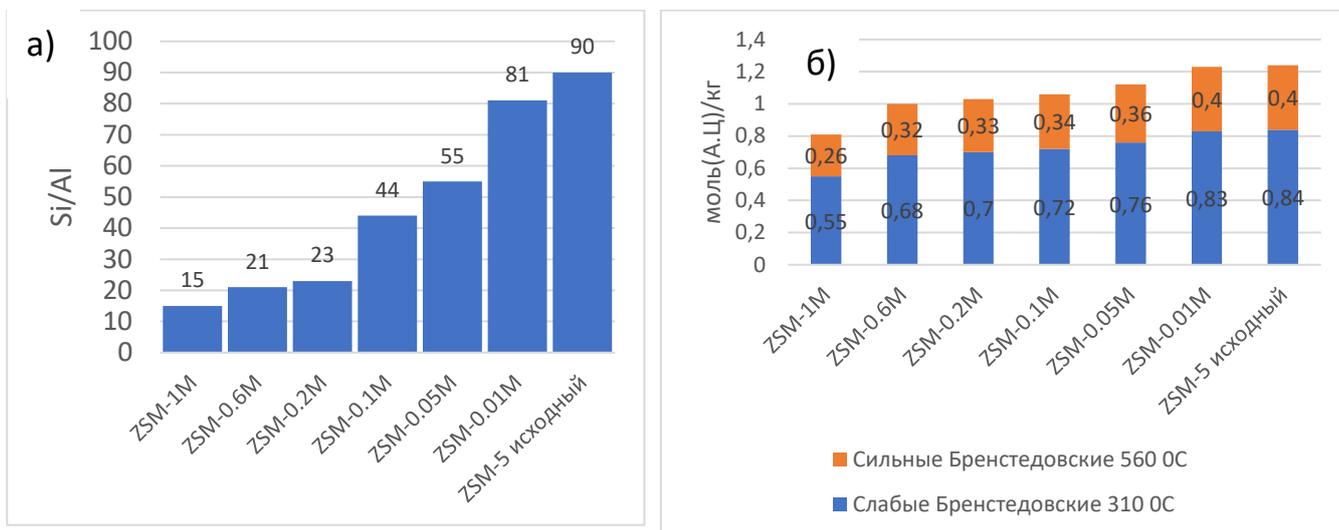


Рисунок 6. а) Изменение соотношения Si/Al для образцов цеолитов, обработанных гидроксидом натрия; б) Изменение количества брэнстедовских активных центров для образцов цеолитов, обработанных гидроксидом натрия.

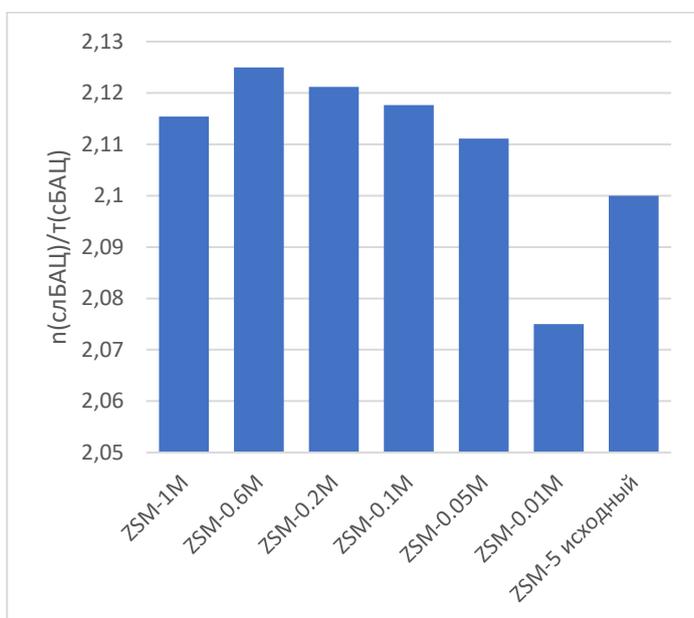


Рисунок 7. Изменение соотношения слабых и сильных брэнстедовских активных центров для образцов цеолитов, обработанных гидроксидом натрия

рядом 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 Эля-Риделя. Селективности образования фракции легких ароматических соединений (бензол, толуол, ксилолы, этил, пропил и бутилбензолы (БТКЭПБ)), а также скорость трансформации спиртов (Рисунок 8б) от температуры увеличиваются в ряду метанол, этанол, пропанол и бутанол и достигают максимальных значений для бутанола 38% при температуре 400 °С.

Оценка влияния температуры на процесс трансформации спиртов в углеводороды проводилась с использованием удельной скорости трансформации спиртов, рассчитанной в молях трансформированного спирта, отнесенных на моль активных центров, находящихся на поверхности цеолита, за 1 час. Полученные зависимости для трансформации бутанола, пропанола, этанола и метанола приведены на рисунке 8. Можно заметить увеличение скорости трансформации спиртов в ряду метанол, этанол, изопропанол, бутанол. Возрастание скорости трансформации в вышеуказанном

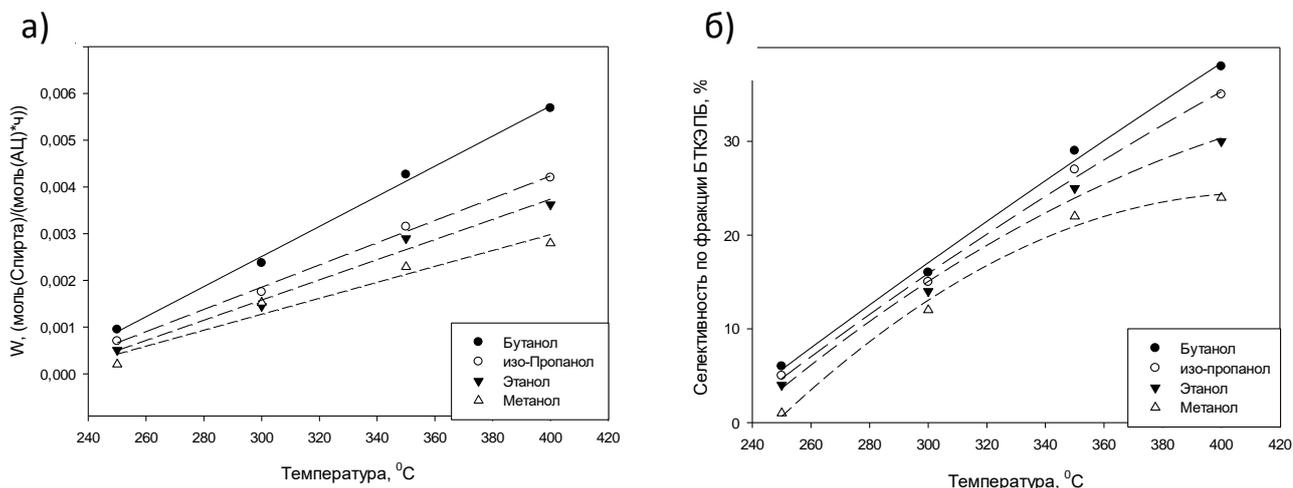


Рисунок 8. а) Зависимость удельной скорости трансформации спиртов от температуры проведения процесса, б) Зависимость селективности процесса трансформации спиртов в углеводороды от температуры проведения процесса ( $q=0.02$  моль(спирта)/(моль(а.ц.)\*ч,  $p=1$  атм)

Парциальное давление реагирующих веществ оказывает существенное влияние как на скорость протекания трансформации спиртов в углеводороды, так и на селективность процесса по легким ароматическим углеводородам (Рисунок 9). Скорость процесса трансформации спиртов увеличивается с  $0.0008$  моль(спирта)/(моль(а.ц.)\*ч) до  $0.0042$  моль(спирта)/(моль(а.ц.)\*ч) при увеличении парциального давления спирта до  $0.5$  атм, однако при этом наблюдается уменьшение селективности процесса по легким ароматическим углеводородам.

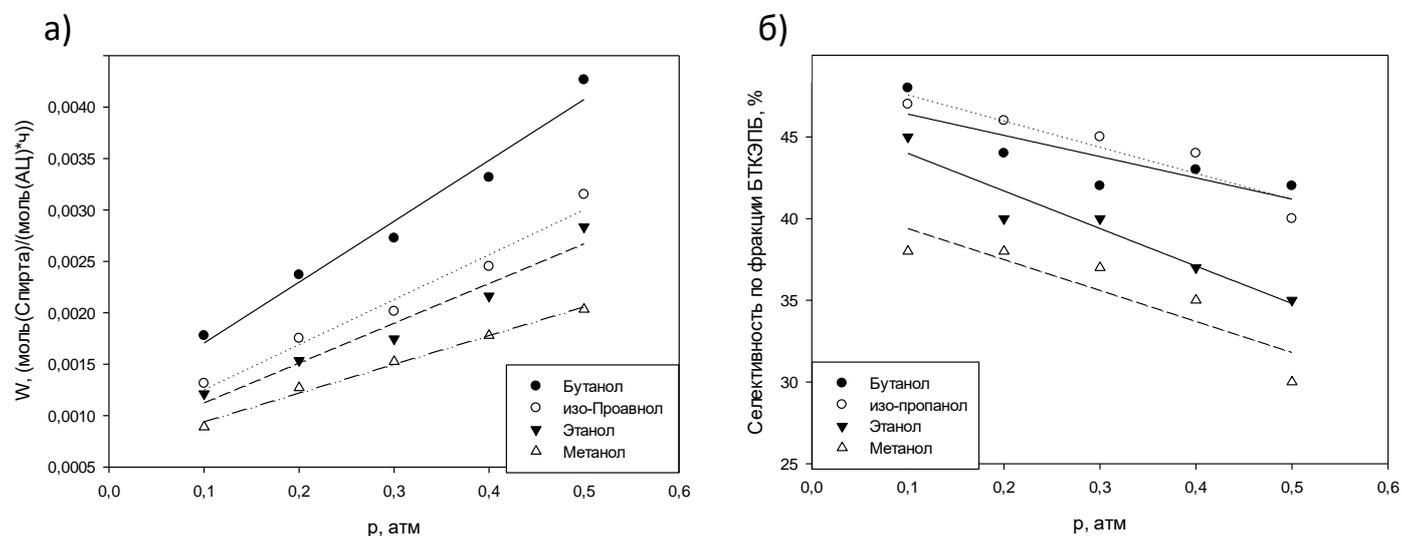


Рисунок 9. а) Зависимость скорости трансформации спиртов при варьировании парциального давления, б) Зависимость селективности процесса трансформации спиртов при варьировании парциального давления ( $t=350^{\circ}\text{C}$ ,  $q=0.002$  моль(спирта)/(моль(а.ц.)\*ч)

Увеличение удельной скорости подачи спиртов также оказывает существенное влияние на скорость их трансформации (Рисунок 10а) и селективность (рисунок 10б). 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).

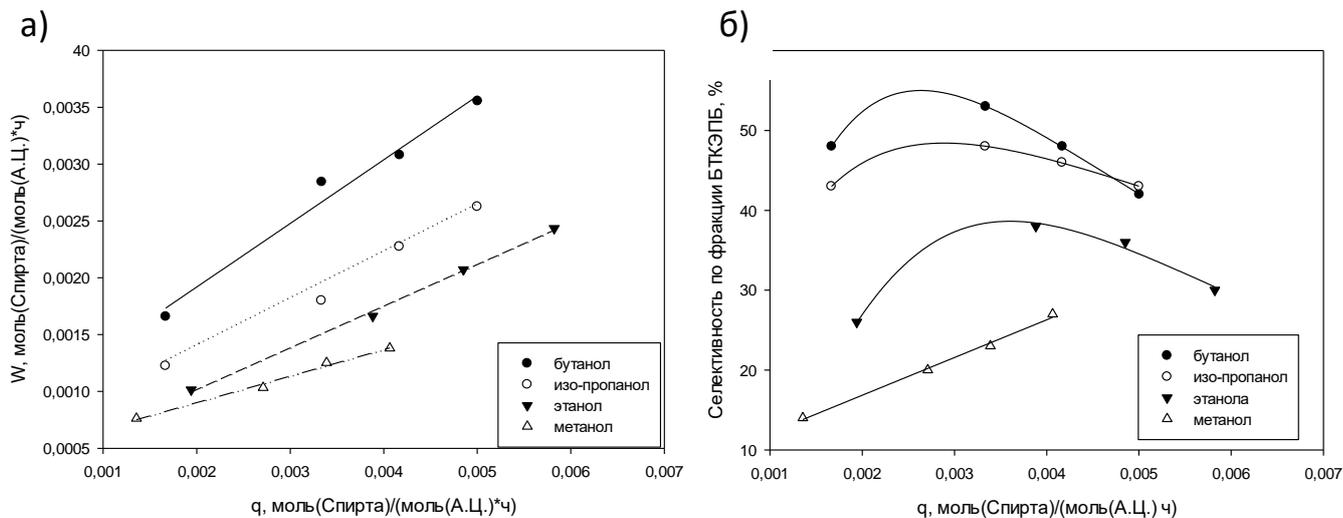


Рисунок 10. а) Зависимость скорости процесса трансформации спиртов при варьировании удельной скорости подачи спирта, б) Зависимость скорости процесса трансформации спиртов при варьировании удельной скорости подачи спирта, ( $t=350^{\circ}\text{C}$ ,  $p=1$  атм.)

Количество активных центров 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 11) наблюдается значительное увеличение скорости процесса и селективности по фракции БТКЭПБ.

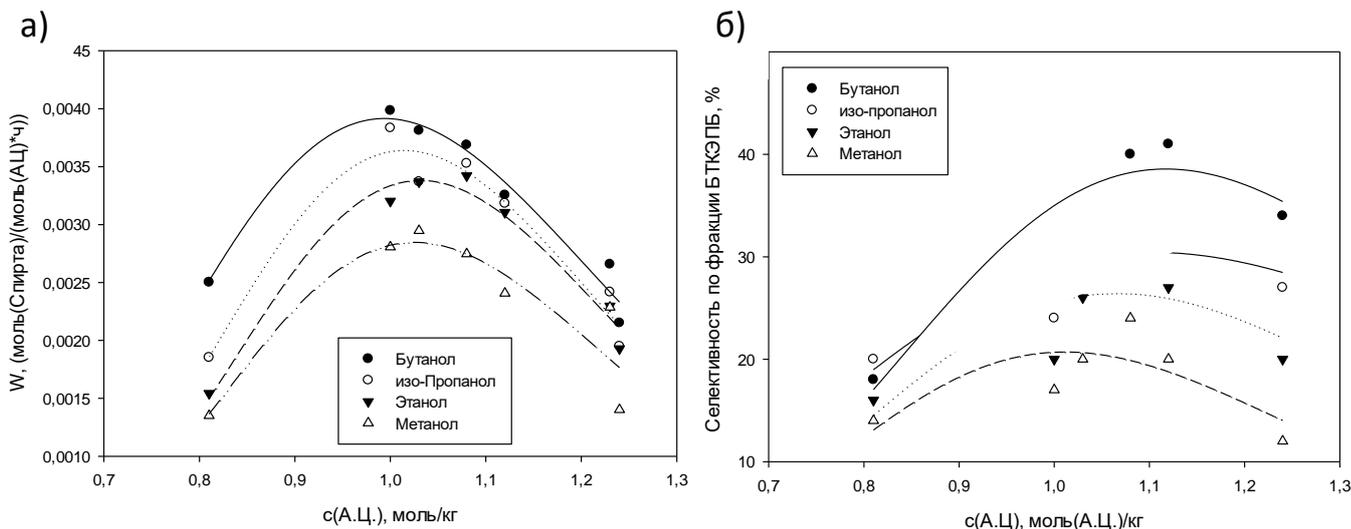


Рисунок 11. а) Зависимость скорости процесса трансформации спиртов от количества активных центров на поверхности цеолита, б) зависимость селективности процесса по фракции БТКЭПБ от количества активных центров на поверхности цеолита ( $t=350^{\circ}\text{C}$ ,  $p=1$  атм,  $q=0.02$  моль(спирта)/(моль(А.Ц.)\*ч).

Дальнейшее увеличение числа активных центров до 1.23 моль/кг способствует снижению скорости трансформации спиртов и уменьшению селективности по фракции БТКЭПБ.

Длина микропор цеолита также существенно влияет на скорость и селективность процесса трансформации спиртов в углеводороды. По данным t-графика для различных образцов цеолита H-ZSM-5, обработанных щелочью, рассчитаны средние длины микропор по формуле (7).

$$l_i = 16\pi V_i / S_i \quad (7),$$

где  $V_i$  – объем пор, м<sup>3</sup>/г;  $S_i$  – площадь поры, м<sup>2</sup>/г.

Число пор может быть рассчитано с использованием формулы (2).

По данным 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 12).

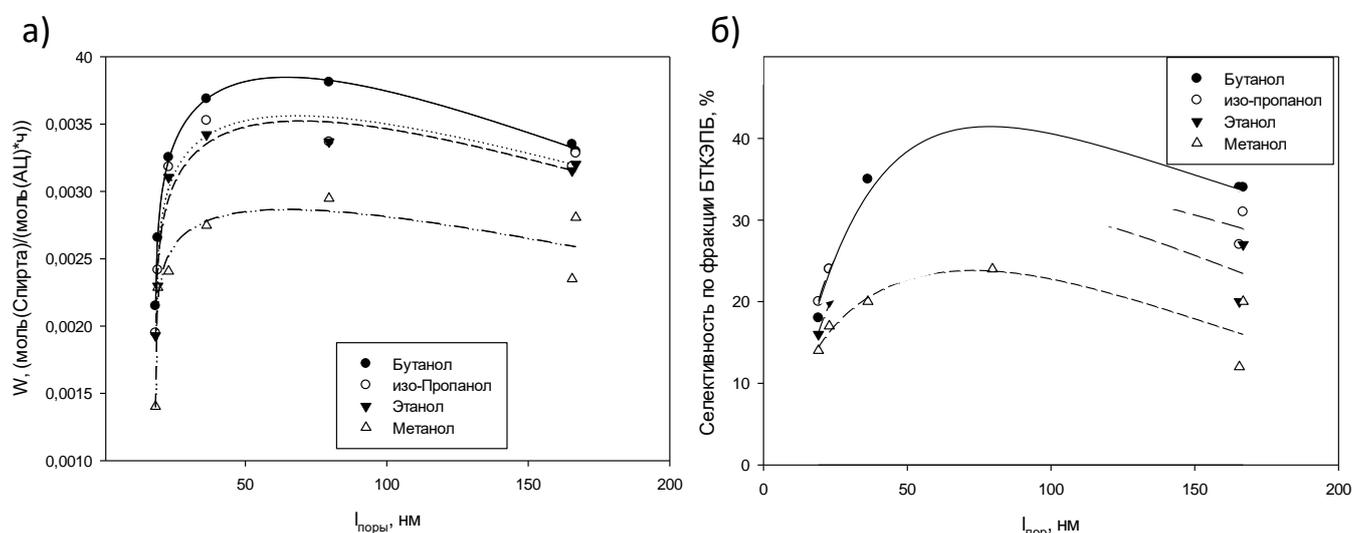


Рисунок 12. а) Зависимость скорости процесса трансформации спиртов от длины пор цеолита, б) зависимость селективности процесса по фракции БТКЭПБ от длины пор цеолита ( $t=350^{\circ}\text{C}$ ,  $p=1$  атм,  $q=0.02$  моль(спирта)/(моль(а.ц.)\*ч).

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 уменьшением количества активных столкновений в поре цеолита. 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 наблюдается существенное уменьшение селективности трансформации спиртов по фракции БТКЭПБ с 25-40% до 15-20%, что может быть объяснено более легкой диффузией промежуточных продуктов реакции с поверхности пор и невозможностью дальнейшего образования более

тяжелых органических соединений. 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 при образовании полиароматических соединений и углерода.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ПО ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЕ

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. Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. По результатам термодинамического расчета равновесных составов углеродной фракции было определено, что в диапазоне температур от 300 до 350°C, наблюдалось максимальное количество легкой фракции ароматических углеводородов (бензол, толуол, ксилолы, диэтилбензол, этил, пропил, бутил замещенные бензолы). Повышение реакционной температуры выше 350°C 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 м<sup>2</sup>/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 брэнстедовских центров уменьшилась незначительно с 1.2 моль/кг до 0.8 моль/кг. При увеличении концентрации щелочи до 6 М, соотношение сильных и слабых брэнстедовских активных центров возрастает с 2.100 до 2.125, а последующее увеличение концентрации щелочи до 1 М 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 °С.

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  $0.005 \text{ моль(спирта)/(моль(а.ц.)*ч)}$ , а максимальная селективность при скорости подачи спиртов  $0.003 \text{ моль(спирта)/(моль(а.ц.)*ч)}$ .

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  $0.0024-0.004 \text{ моль(спирта)/(моль(а.ц.)*ч)}$  до  $0.0015 \text{ моль(спирта)/(моль(а.ц.)*ч)}$ , также наблюдается существенное уменьшение селективности трансформации спиртов по фракции БТКЭПБ с 25-40% до 15-20%.

## СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в журналах, входящих в список ВАК и приравненных к ним:

1. 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. - V. 65. - № 3. – p. 67-73.

2. 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. - V. 65. - № 4. – p. 87-92.

3. 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. - V. 14. - № 1. – p. 42-55.

4. 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. - V. 86. – p. 877-882.

5. 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. - V. 74. – p. 499-504.

6. 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. - V. 15. – p. 139-143.

7. 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.

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

9. 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.

Публикации в прочих изданиях:

10. 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.

11. 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. - p. 375.

12. 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. – p. 12 - 18.

13. 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.

14. 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.

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

16. Дзюба, М.А. Определение характеристик поверхности Zn-модифицированного 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.

Подписано в печать 18.04.2025. Формат  $60 \times 84 \frac{1}{16}$ .  
Усл. печ. л. 1,16. Тираж 100 экз. Заказ № 66.  
Издательство Тверского государственного университета.  
Адрес: 170100, г. Тверь, Студенческий пер. 12, корпус Б.  
Тел.: (4822) 35-60-63.