

УДК 544.47
AGRIS P33

<https://doi.org/10.33619/2414-2948/86/01>

**ДЕЗАКТИВАЦИЯ СМЕШЕННОГО ЦЕОЛИТА MFI-MORD
В УСЛОВИЯХ МИКРОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОТОКОВ
В РЕАКЦИИ ТРАНСФОРМАЦИИ МЕТАНОЛА В УГЛЕВОДОРОДЫ**

©*Михайлов С. П.*, ORCID: 0000-0002-4545-2006, SPIN-код: 4383-5846,
Тверской государственной университет, г. Тверь, Россия, stefan.oblivion@mail.ru
©*Бровко Р. В.*, ORCID: 0000-0001-9945-566X, SPIN-код: 1638-1220,
Тверской государственной технической университет,
г. Тверь, Россия, romanvictorovich69@mail.ru
©*Лакина Н. В.*, ORCID 0000-0002-7293-8781, SPIN-код: 3871-7341, канд. хим. наук,
Тверской государственной технической университет, г. Тверь, Россия, lakina@yandex.ru
©*Долуда В. Ю.*, ORCID: 0000-0002-2865-9945, SPIN-код: 8836-6137, д-р хим. наук,
Тверской государственной технической университет, г. Тверь, Россия, doludav@yandex.ru

**MIXED STRUCTURE MFI-MORD ZEOLITE DEACTIVATION
IN MICRO STRUCTURED FLUID CONDITIONS
IN METHANOL TO HYDROCARBONS TRANSFORMATION REACTION STUDY**

©*Mikhailov S.*, ORCID: 0000-0002-4545-2006, SPIN-code: 4383-5846,
Tver State University, Tver, Russia, stefan.oblivion@mail.ru
©*Brovko R.*, ORCID: 0000-0001-9945-566X, SPIN-code: 1638-1220, Tver State Technical
University, Tver, Russia, romanvictorovich69@mail.ru
©*Lakina N.*, ORCID 0000-0002-7293-8781, SPIN-code: 3871-7341, Ph.D., Tver State Technical
Technology, Tver, Russia, lakina@yandex.ru
©*Doluda V.*, ORCID: 0000-0002-2865-9945, SPIN-code: 8836-6137, Dr. habil.,
Tver State Technical University, Tver, Russia, doludav@yandex.ru

Аннотация. Микроструктурированные реакционные системы привлекают значительное внимание как научного, так и промышленного сообщества в связи с их высокой эффективностью, возможностью точного регулирования происходящих процессов и возможностью быстрого масштабирования технологических процессов. Одним из положительных явлений использования микроструктурированных реакционных систем является уменьшение коэффициента диффузии, что в свою очередь оказывает положительное влияние на скорости переноса реагирующих веществ и продуктов реакции. Что в свою очередь должно приводить к увеличению скорости реакции и уменьшению дезактивации каталитических систем, в случае их использования. В статье приводятся результаты изучения активности и стабильности смешенного цеолита типа MFI-MORD в микрореакторной и традиционной реакционной системе в реакции трансформации метанола в углеводороды. При проведении процесса в трубчатом реакторе увеличение температуры с 350°C до 450°C приводит к увеличению скорости образования углеводородов с 0,08 кг(угл)/(кг(Кат)×ч) до 0,16 кг(угл)/(кг(Кат)×ч), а скорость дезактивации катализатора увеличивается с 8×10^{-5} кг(угл)/(кг(Кат)×ч) до 4×10^{-4} кг(угл)/(кг(Кат)×ч). При использовании микрореактора увеличение температуры с 350°C до 450°C приводит к увеличению скорости образования углеводородов с 0,12 кг(угл)/(кг(Кат)×ч) до 0,22 кг(угл)/(кг(Кат)×ч), скорость дезактивации

катализатора также увеличивается с 6×10^{-6} кг(угл)/(кг(Кат)×ч) до 8×10^{-5} кг(угл)/(кг(Кат)×ч). Таким образом в случае использования микрореактора наблюдается увеличение скорости образования углеводородов на 20–30% и уменьшение скорости дезактивации цеолита в 5–10 раз. Увеличение скорости реакции образования углеводородов и уменьшение скорости дезактивации цеолитов, вероятно, является следствием уменьшения диффузных торможений в слое катализатора в случае использования микрореакторных систем.

Abstract. Microstructured reaction systems are attracting considerable attention from both the scientific and industrial communities due to their high efficiency, the ability to precisely control the technological processes, and the ability scale up processes. One of the positive effects of using microstructured reaction systems is a decrease in the diffusion coefficient, which in turn has a positive effect on the transfer rates of reactants and reaction products. This should lead to an increase in the reaction rate and a decrease in the deactivation of catalytic systems, if they are used. The article presents the results of studying the activity and stability of a mixed zeolite of the MFI-MORD type in a microreactor and traditional reaction system in the reaction of methanol transformation into hydrocarbons. When carrying out the process in a tubular reactor, an increase in temperature from 350°C to 450°C leads to an increase in the rate of formation of hydrocarbons from 0.08 kg(coal)/(kg(cat)×h) to 0.16 kg(Hydrocarbons)/(kg(cat) ×h), and the catalyst deactivation rate increases from 8×10^{-5} kg(Hydrocarbons)/(kg(Cat)*h) to 4×10^{-4} kg(Hydrocarbons)/(kg(Cat)×h). When using a microreactor, increasing the temperature from 350°C to 450°C leads to an increase in the rate of hydrocarbon production from 0.12 kg (Hydrocarbons)/(kg(Cat)×h) to 0.22 kg(Hydrocarbons)/(kg(Cat)×h), the catalyst deactivation rate also increases from 6×10^{-6} kg(Hydrocarbons)/(kg(Cat)×h) to 8×10^{-5} kg(Hydrocarbons)/(kg(Cat)×h). Thus, in the case of using a microreactor, an increase in the rate of formation of hydrocarbons by 20-30% and a decrease in the rate of deactivation of the zeolite by 5-10 times are observed. An increase in the rate of the hydrocarbon formation reaction and a decrease in the rate of zeolite deactivation are probably the result of a decrease in diffuse inhibitions in the catalyst bed in the case of using microreactor systems.

Ключевые слова: цеолиты, углеводороды, катализаторы.

Keywords: zeolites, hydrocarbons, catalysts.

Введение

Дезактивация катализаторов является существенной проблемой современной химии и химической технологии, решение которой невозможно без всестороннего изучения процессов, происходящих в результате дезактивации [1]. На сегодняшний день разделяют дезактивацию катализаторов в следствии деградации или изменения структуры активных центров, а также дезактивацию катализаторов в результате блокирования активных центров продуктами реакции [2]. В первом случае требуется изменение структуры активных центров с целью повышения их устойчивости к реакционной среде, во втором случае, также необходимо изменение структуры активных центров для уменьшения адсорбции продуктов реакции на их поверхности [3-5]. Каталитическая трансформация метанола в углеводороды является важным технологическим процессом получения непредельных и ароматических углеводородов, при этом подвержена существенному влиянию дезактивации катализаторов в процессе эксплуатации [4]. При этом дезактивация поверхности катализаторов происходит как в результате парового гидролиза активных центров, так и в результате образования углеродной пленки на поверхности катализатора[1]. Одним из возможных методов уменьшения

деактивации катализаторов в процессе трансформации метанола в углеводороды, является уменьшение толщины каталитического слоя, для уменьшения диффузионных торможений, возникающих в слое катализатора. Уменьшение толщины каталитического слоя возможно реализовать в условиях микро структурированных потоков, при этом также возможно ожидать некоторого увеличения скорости образования углеводородов [5-12].

Материалы и методы

Проведение процесса каталитической трансформации метанола в углеводороды проводилось с использованием установки (Рисунок 1) с инсталлированным микро реактором и трубчатым реактором для сравнительных экспериментов. В первом случае цеолит закреплялся на поверхности реактора с помощью силиката натрия, после чего производился отжиг катализатора при 600°C. Во втором случае набивался трубчатый реактор диаметром 2 мм. Масса катализатора в обоих случаях составляла 0.2 г. Скорость подачи метанола составляла 0.5 г (MeOH)/(г(Кат)*ч), температура проведения процесса составляла 350-450°C.

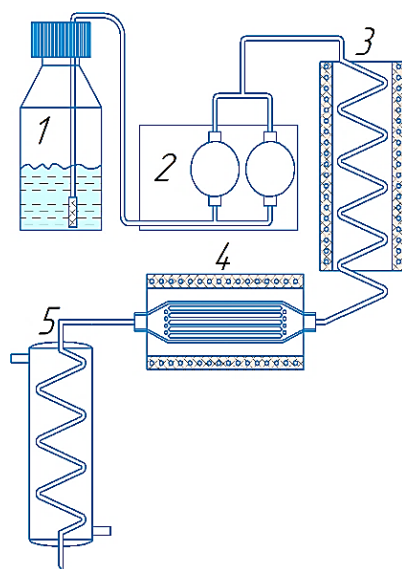


Рисунок 1. Схема установки для тестирования катализаторов в процессе каталитической трансформации метанола в углеводороды (1-емкость с метанолом, 2 – насос для подачи метанола, 3 – подогреватель, 4 – реактор трансформации метанола, 5 - охладитель)

Сконденсированную пробу анализировали на содержание углеводородов методом газовой хроматографии в соответствии с ГОСТ Р 54484-2011 и ГОСТ 32507-2013.

Результаты и обсуждение

Увеличение температуры проведения процесса каталитической трансформации метанола в углеводороды в условиях микро структурированных потоков приводит к увеличению скорости образования углеводородов с 0,12 кг(угл)/(кг(Кат)*ч) до 0,22 кг(угл)/(кг(Кат)*ч) (Рисунок 2). При этом скорость дезактивации катализатора также увеличивается с $6 \cdot 10^{-6}$ кг(угл)/(кг(Кат)*ч) до $8 \cdot 10^{-5}$ кг(угл)/(кг(Кат)*ч).

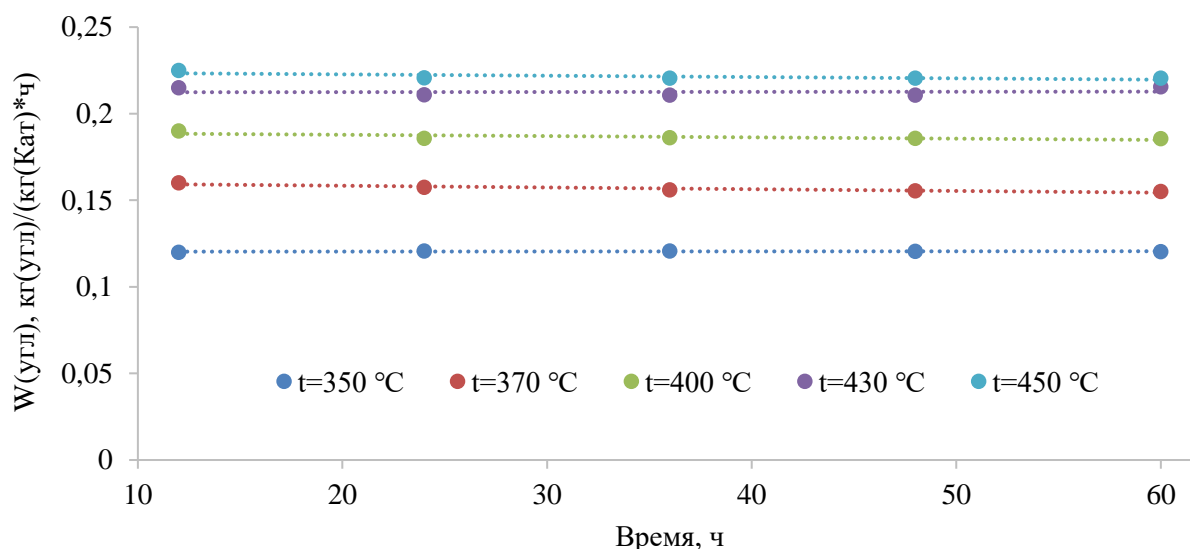


Рисунок 2. Зависимость скорости образования углеводородов для цеолита MFI-MORD при различной температуре проведения процесса в микрореакторе ($W(\text{MeOH})=0.5 \text{ г}(\text{MeOH})/(\text{г}(\text{Кат})*\text{ч})$)

При проведении процесса трансформации метанола в углеводороды в традиционном трубчатом реакторе увеличение температуры проведения процесса также приводит к увеличению скорости образования углеводородов с $0,08 \text{ кг}(\text{угл})/(\text{кг}(\text{Кат})*\text{ч})$ до $0,16 \text{ кг}(\text{угл})/(\text{кг}(\text{Кат})*\text{ч})$ (Рисунок 3). При этом скорость дезактивации катализатора также увеличивается с $8*10^{-5} \text{ кг}(\text{угл})/(\text{кг}(\text{Кат})*\text{ч})$ до $4*10^{-4} \text{ кг}(\text{угл})/(\text{кг}(\text{Кат})*\text{ч})$.

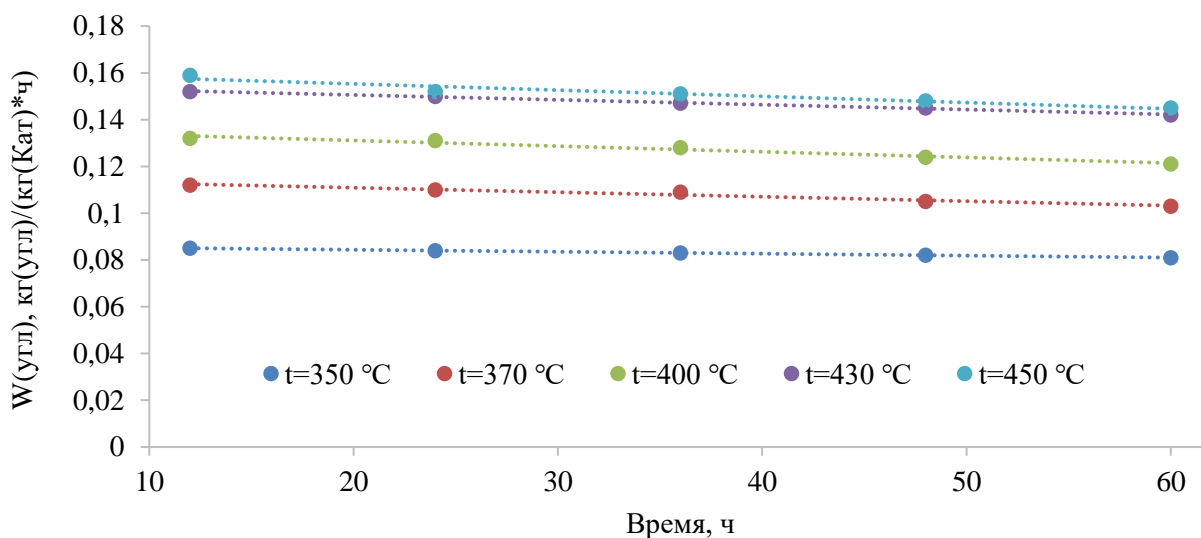


Рисунок 3. Зависимость скорости образования углеводородов для цеолита MFI-MORD при различной температуре проведения процесса в трубчатом реакторе ($W(\text{MeOH})=0.5 \text{ г}(\text{MeOH})/(\text{г}(\text{Кат})*\text{ч})$)

Таким образом, проведение процесса трансформации метанола в углеводороды способствует уменьшению скорости дезактивации цеолита в 5-10 раз, что может быть обусловлено значительным улучшением диффузии реагирующих и образующихся веществ.

Заключение

Проведено исследование влияния использования микроструктурированных реакторных систем на процесс каталитической трансформации метанола с получением углеводородов с использованием смешенного цеолита MFI-MORD. Выявлено увеличение скорости на 20-30% в случае проведения реакции в микрореакторе, кроме этого, наблюдается уменьшение скорости дезактивации цеолита в 5-10 раз. Увеличение скорости реакции образования углеводородов и уменьшение скорости дезактивации цеолитов, вероятно, является следствием уменьшения диффузных торможений в слое катализатора, в случае микрореакторных систем.

Исследование выполнено в рамках проекта МД-903.2021.4.

Список литературы:

1. Paunović V., Sushkevich V., Rzepka P., Artiglia L., Hauert R., Lee S. S., van Bokhoven J. A. Reactivation of catalysts for methanol-to-hydrocarbons conversion with hydrogen // J Catal. Academic Press Inc., 2022. V. 407. P. 54–64. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.01.018>
2. Gayubo A. G., Aguayo A. T., Castilla M., Olazar M., Bilbao J. Catalyst reactivation kinetics for methanol transformation into hydrocarbons. Expressions for designing reaction–regeneration cycles in isothermal and adiabatic fixed bed reactor // Chemical engineering science. 2001. V. 56. № 17. P. 5059-5071. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(01\)00194-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00194-4)
3. Lyu J. M., Yu S., Peng Z., Zhou J., Liu Z., Li X. Y., .Su B. L. Control of the proximity of bifunctional zeolite@ Al₂O₃ catalysts for efficient methanol conversion into hydrocarbons // Catalysis Today. 2022. V. 405. P. 82-91. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.07.017>
4. Sedran U. A., Figoli N. S. Relation between acidity and activity during the transformation of methanol into hydrocarbons on amorphous silica-alumina // Applied catalysis. 1985. V. 19. №2. P. 317-325. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)81754-6](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)81754-6)
5. Comelli R. A., Figoli N. S. The effect of adding water to the feed on the transformation of methanol into hydrocarbons on an amorphous silica-alumina catalyst // Applied catalysis. 1987. V. 30. №2. P. 325-331. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)84122-6](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)84122-6)
6. Mastroianni L., Vajglová Z., Eränen K., Peurla M., Di Serio M., Murzin D. Y., Salmi T. Microreactor technology in experimental and modelling study of alcohol oxidation on nanogold // Chemical Engineering Science. 2022. V. 260. P. 117920. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117920>
7. Yusuf H. A., Hossain S. Z., Aloraibi S., Alzaabi N. J., Alfayhani M. A., Almedfaie H. J. Fabrication of novel microreactors in-house and their performance analysis via continuous production of biodiesel // Chemical Engineering and Processing-Process Intensification. 2022. V. 172. P. 108792. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2022.108792>
8. Iliuta I., Rasouli H., Iliuta M. C. Intensified CO₂ capture in wall-coated microreactors with immobilized carbonic anhydrase: Experimental and modeling // Separation and Purification Technology. 2023. V. 307. P. 122590. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122590>
9. Kazemi Y., Sadeghi A., Irankhah A. Increasing the efficiency of microreactors utilizing two-phase hydrodynamic focusing // Chemical Engineering Science. 2022. V. 264. P. 118188. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.118188>
10. Zhou S., Zhong Y., Lin W., You H., Li X., Wu L., Zhou W. Design and performance evaluation of flexible tubular microreactor for methanol steam reforming reaction // International Journal of Hydrogen Energy. 2022. V. 47. №85. P. 36022-36031. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.194>

11. Chen Y., Yu J., Yang Y., Huo F., Li C. A continuous process for cyclic carbonate synthesis from CO₂ catalyzed by the ionic liquid in a microreactor system: reaction kinetics, mass transfer, and process optimization // *Chemical Engineering Journal*. 2022. P. 140670. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140670>

12. Yue J. Green process intensification using microreactor technology for the synthesis of biobased chemicals and fuels // *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*. 2022. P. 109002. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2022.109002>

References:

1. Paunović, V., Sushkevich, V., Rzepka, P., Artiglia, L., Hauert, R., Lee, S. S., & van Bokhoven, J. A. (2022). Reactivation of catalysts for methanol-to-hydrocarbons conversion with hydrogen. *Journal of Catalysis*, 407, 54-64. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.01.018>

2. Gayubo, A. G., Aguayo, A. T., Castilla, M., Olazar, M., & Bilbao, J. (2001). Catalyst reactivation kinetics for methanol transformation into hydrocarbons. Expressions for designing reaction–regeneration cycles in isothermal and adiabatic fixed bed reactor. *Chemical engineering science*, 56(17), 5059-5071. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(01\)00194-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00194-4)

3. Lyu, J. M., Yu, S., Peng, Z., Zhou, J., Liu, Z., Li, X. Y., ... & Su, B. L. (2022). Control of the proximity of bifunctional zeolite@ Al₂O₃ catalysts for efficient methanol conversion into hydrocarbons. *Catalysis Today*, 405, 82-91. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.07.017>

4. Sedran, U. A., & Figoli, N. S. (1985). Relation between acidity and activity during the transformation of methanol into hydrocarbons on amorphous silica-alumina. *Applied catalysis*, 19(2), 317-325. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)81754-6](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)81754-6)

5. Comelli, R. A., & Figoli, N. S. (1987). The effect of adding water to the feed on the transformation of methanol into hydrocarbons on an amorphous silica-alumina catalyst. *Applied catalysis*, 30(2), 325-331. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)84122-6](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)84122-6)

6. Mastroianni, L., Vajglová, Z., Eränen, K., Peurla, M., Di Serio, M., Murzin, D. Y., ... & Salmi, T. (2022). Microreactor technology in experimental and modelling study of alcohol oxidation on nanogold. *Chemical Engineering Science*, 260, 117920. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117920>

7. Yusuf, H. A., Hossain, S. Z., Aloraibi, S., Alzaabi, N. J., Alfayhani, M. A., & Almedfaie, H. J. (2022). Fabrication of novel microreactors in-house and their performance analysis via continuous production of biodiesel. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 172, 108792. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2022.108792>

8. Iliuta, I., Rasouli, H., & Iliuta, M. C. (2023). Intensified CO₂ capture in wall-coated microreactors with immobilized carbonic anhydrase: Experimental and modeling. *Separation and Purification Technology*, 307, 122590. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122590>

9. Kazemi, Y., Sadeghi, A., & Irankhah, A. (2022). Increasing the efficiency of microreactors utilizing two-phase hydrodynamic focusing. *Chemical Engineering Science*, 264, 118188. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.118188>

10. Zhou, S., Zhong, Y., Lin, W., You, H., Li, X., Wu, L., & Zhou, W. (2022). Design and performance evaluation of flexible tubular microreactor for methanol steam reforming reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(85), 36022-36031. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.194>

11. Chen, Y., Yu, J., Yang, Y., Huo, F., & Li, C. (2022). A continuous process for cyclic carbonate synthesis from CO₂ catalyzed by the ionic liquid in a microreactor system: reaction kinetics, mass transfer, and process optimization. *Chemical Engineering Journal*, 140670. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140670>

12. Yue, J. (2022). Green process intensification using microreactor technology for the synthesis of biobased chemicals and fuels. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 109002. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2022.109002>

Работа поступила
в редакцию 13.12.2022 г.

Принята к публикации
20.12.2022 г.

Ссылка для цитирования:

Михайлов С. П., Бровко Р. В., Лакина Н. В., Долуда В. Ю. Дезактивация смешенного цеолита MFI-MORD в условиях микроструктурированных потоков в реакции трансформации метанола в углеводороды // Бюллетень науки и практики. 2023. Т. 9. №1. С. 10-16. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/86/01>

Cite as (APA):

Mikhailov, S., Brovko, R., Lakina, N., & Doluda, V. (2023). Mixed Structure MFI-MORD Zeolite Deactivation in Micro Structured Fluid Conditions in Methanol to Hydrocarbons Transformation Reaction Study. *Bulletin of Science and Practice*, 9(1), 10-16. (in Russian). <https://doi.org/10.33619/2414-2948/86/01>