

УДК 547.721. 544.47

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАПРЯЖЕННЫХ  
АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ  
ТРАНСФОРМАЦИИ МЕТАНОЛА В УГЛЕВОДОРОДЫ**

**KINETIC PARTICULARITIES OF STRAINED ALICYCLIC COMPOUNDS  
FORMATION IN CATALYTIC METHANOL  
TO HYDROCARBON TRANSFORMATION PROCESS**

©Долуда В. Ю.

канд. хим. наук, ORCID 0000-0002-2865-9945,  
Тверской государственный технический университет  
г. Тверь, Россия, [doludav@yandex.ru](mailto:doludav@yandex.ru)

©Doluda V.

Ph.D., ORCID 0000-0002-2865-9945,  
Tver State Technical University  
Tver, Russia, [doludav@yandex.ru](mailto:doludav@yandex.ru)

©Бровко Р. В.

Тверской государственный технический университет  
г. Тверь, Россия, [RomanVictorovich69@mail.ru](mailto:RomanVictorovich69@mail.ru)

©Brovko R.

Tver State Technical University  
Tver, Russia, [RomanVictorovich69@mail.ru](mailto:RomanVictorovich69@mail.ru)

©Гиниатуллина Н. Ф.

Тверской государственный технический университет  
г. Тверь, Россия, [ash4616@yandex.ru](mailto:ash4616@yandex.ru)

©Giniatullina N.

Tver State Technical University  
Tver, Russia, [sh4616@yandex.ru](mailto:sh4616@yandex.ru)

©Сильман М. Г.

д-р хим. наук, ORCID 0000-0001-7980-800X  
Тверской государственный технический университет  
г. Тверь, Россия, [science@science.tver.ru](mailto:science@science.tver.ru)

©Sulman M.

Dr. habil., ORCID 0000-0001-7980-800X,  
Tver State Technical University  
Tver, Russia, [science@science.tver.ru](mailto:science@science.tver.ru)

*Аннотация.* Каталитическая трансформация метанола в углеводороды является сложным химическим процессом, сопровождающимся цепочной последовательно параллельных превращений. Наиболее ценными продуктами реакции каталитической трансформации метанола в углеводороды являются напряженные углеводороды — производные циклопропана, в связи с возможностью их использования в качестве высокоэнергетического топлива, а также в качестве ценного химического сырья. Однако выход напряженных соединений в реакции каталитической трансформации метанола в углеводороды крайне невелик. Одним из возможных методов повышения выхода целевых продуктов является разработка кинетической модели реакции и ее анализ. В работе

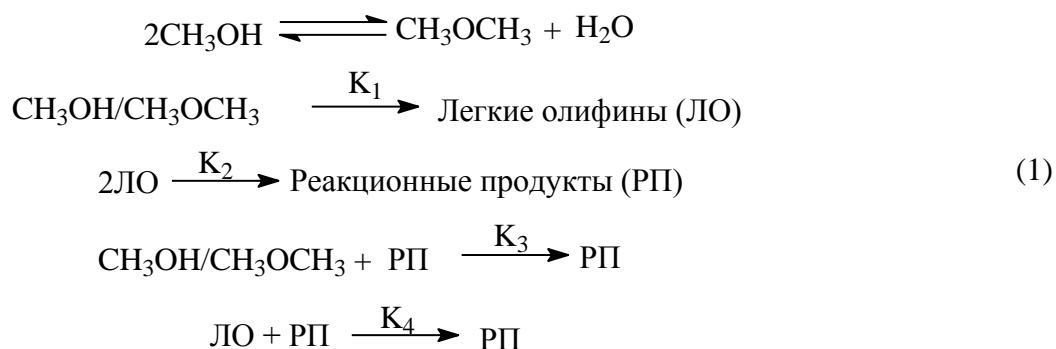
проанализированы кинетические модели, наиболее часто используемые для описания процесса каталитической трансформации метанола в углеводороды. Проведенный анализ реакционной смеси позволил определить основные напряженные углеводороды, образующиеся в ходе реакции, среди которых — 1,1-диметилциклопропан, 1,2-диметилциклопропан, 1,1,2-триметилциклопропан, 1,2,3-триметилциклопропан, 1,1,2,2-тетраметилциклопропан, 1,1,2,3-тетраметилциклопропан. На основании списка продуктов была предложена схема химических превращений, происходящих в ходе синтеза напряженных углеводородов. На первом этапе происходит формирование производных циклопропана при взаимодействии пропена с карбеном, с последующим образованием ди-, три- и тетраметильных производных циклопропана. На основании схемы реакции предложена кинетическая модель процесса в виде системы дифференциальных уравнений. Решение дифференциальных уравнений по экспериментально полученным данным было произведено в системе Matlab методом Левенберга–Маркварда. Полученные значения констант скорости реакции позволяют определить лимитирующие стадии процесса трансформации метанола с образованием напряженных углеводородов. Вычисленные значения критерии адекватности Фишера указывают на значимость полученных результатов модели. Полученные значения констант химических реакций могут быть использованы для оптимизации процесса синтеза напряженных углеводородов.

*Abstract.* The catalytic transformation of methanol into hydrocarbons is a complex chemical process, accompanied by chain parallel chemical transformation reactions. The most valuable products of the methanol to hydrocarbons catalytic transformation reaction are the strained hydrocarbons — cyclopropane derivatives. These compounds can be used as a high-energy fuel, and also as a valuable chemical raw material. However, the yield of strained compounds in methanol to hydrocarbons catalytic transformation reaction is extremely low. One of the possible methods for increasing the yield of target products is the development of the kinetic model of the reaction and its analysis. The kinetic models most often used to describe the process of catalytic transformation of methanol into hydrocarbons are analyzed in the paper. The analysis of the reaction mixture made it possible to determine the main strained hydrocarbons formed during the reaction, among which are 1,1-dimethylcyclopropane, 1,2-dimethylcyclopropane, 1,1,2-trimethylcyclopropane, 1,2,3-trimethylcyclopropane, 1,1, 2,2-tetramethylcyclopropane, 1,1,2,3-tetramethylcyclopropane. Based on the list of products, a reaction scheme was proposed for chemical transformations occurring during the synthesis of strained hydrocarbons. At the first stage, cyclopropane derivatives are formed during the reaction of propene with carbene, followed by the formation of di-, tri- and tetramethyl derivatives of cyclopropane. On the basis of the reaction scheme, a kinetic model of the process is proposed in the form of a system of differential equations. The solution of the differential equations from the experimentally obtained data was carried out in the Matlab system by the Levenberg–Marquard method. The obtained values of reaction rate constants allow determining the limiting stages of the methanol transformation process with the formation of strained hydrocarbons. The calculated values of the Fisher's adequacy criterion indicate the applicability of the obtained model results. The obtained values of the chemical reactions constants can be used to optimize the process of synthesis of strained hydrocarbons.

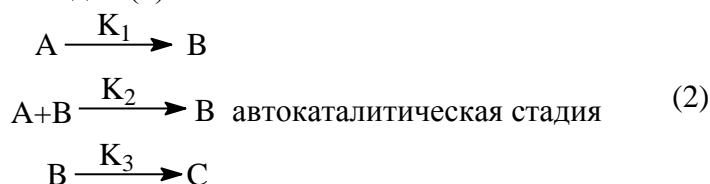
*Ключевые слова:* напряженные углеводороды, метанол, цеолит, кинетика, модель.

*Keywords:* strained hydrocarbons, methanol, zeolite, kinetics, model.

Кинетическое моделирование сложных химических процессов является важной частью определения, как механизма химического превращения, так и дальнейшего расчета химических реакторов [1–5]. Особую важность кинетическое моделирование приобретает для разветвленных химических превращений. Каталитическая трансформация метанола в углеводороды является химико–технологическим процессом в ходе которого возможно получения целого ряда важных химическим продуктов в том числе: ароматических углеводородов, алифатических углеводородов, олефинов и напряженных циклических соединений. Напряженные циклические соединения в свою очередь могут быть как компонентами высокоэнергетических топлив, так и ценными химическими реагентами. Кинетическое моделирование процесса трансформации метанола основано на использовании нескольких основных моделей (1–3), [1–4]. Так одной из наиболее распространенных моделей является (1) разработанная модель Р. Н. Schipper and F. J. Krambeck [1]. Особенностью этой модели является простота, а также отсутствие химизма превращений, модель включает только легкие олефины и реакционные продукты. Кроме этого вышеуказанная модель не включает в себя возможность взаимодействия легких олефинов и оксигенатов.



Другая модель была предложена N. Y. Chen и W. J. Reagan в работе [2], при этом модель также характеризуется своей простотой и включает в себя стадии образования олефинов и ароматических углеводородов, при этом рост углеродной цепи олефинов рассматривается как автокаталитическая стадия (2).



Где: А — оксигенаты, В—олефины, С — ароматические и алифатические углеводороды

Еще одна модель процесса трансформации метанола в углеводороды была предложена С. D. Chang [3]. Модель характеризуется наличием стадии образования карбена —  $\text{CH}_2$ : в качестве инициирующей стадии и стадий образования олефинов, ароматических и алифатических углеводородов.



Где: А — оксигенаты, В — (СН<sub>2</sub>), С — олифины, D — ароматические и алифатические углеводороды

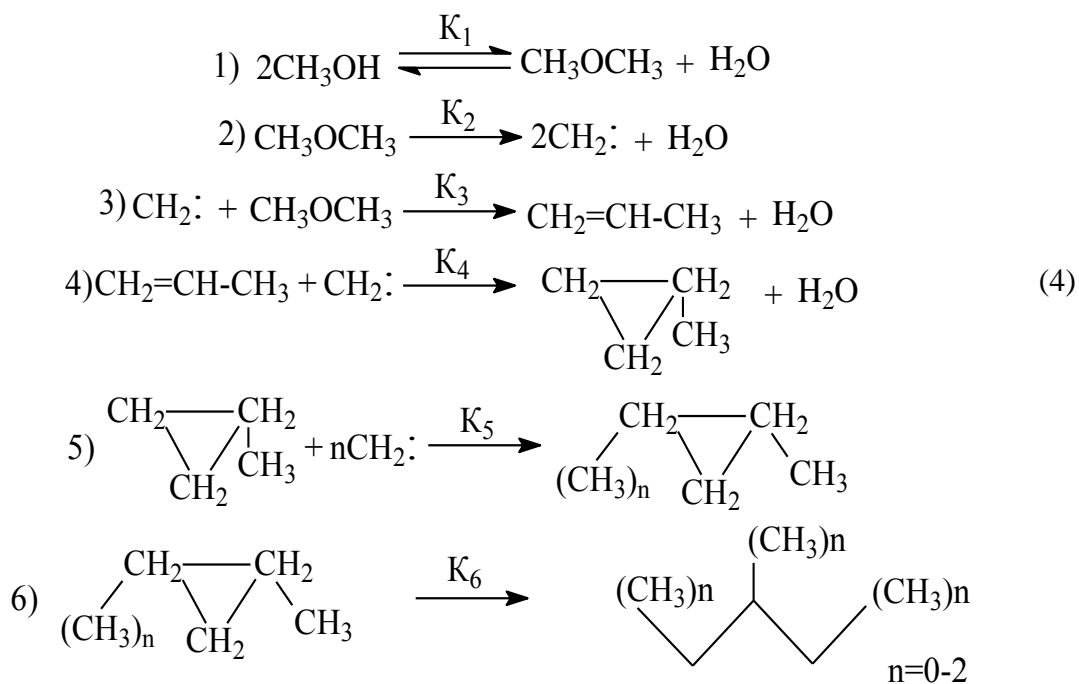
Простота вышеуказанных моделей не позволяет их использование для описания формирования напряженных углеводородов в процессе трансформации метанола в углеводороды, в связи, с чем необходима разработка новой, более подходящей модели.

#### *Методы и методики*

Химическое превращение метанола в углеводороды осуществилось в трубчатом реакторе при температуре 300–400 °С при избыточном давлении 0,1–0,3 атм, скорость подачи метанола составляла 0,01–0,04 мл/мин. Для проведения анализа реакционной массы каталитический реактор был подключен к газовому хроматографу Кристалл 2000М, снабженному автоматическим краном для отбора проб. Решение обратной кинетической задачи осуществлялось методом Левенберга–Маркварда в среде Matlab.

#### *Результаты и обсуждения*

Среди продуктов реакции каталитической трансформации метанола были обнаружены производные циклопропана и циклопентана. В состав идентифицированных производных циклопропана входят: 1,1-диметилциклопропан, 1,2-диметилциклопропан, 1,1,2-триметилциклопропан, 1,2,3-триметилциклопропан, 1,1,2,2-тетраметилциклопропан, 1,1,2,3-тетраметилциклопропан. Определение продуктов реакции в первые минуты проведения процесса, показало преимущественное накопление пропена на первых стадиях реакции, а накопление других продуктов реакции, включая производные циклопропана, происходит позднее. Можно предположить, что первым этапом формирования производных циклопропан является взаимодействие пропена с карбеном, а образование ди-, три и тетраметильных производных триангулана происходит в результате взаимодействия карбена с метилциклопропаном. Таким образом, кинетическую схему реакции можно представить следующим образом (4).



Первая стадия процесса включает реакцию образования диметилового эфира, который в последствии диссоциирует с образованием карбена — основной реакционной частицы. После чего карбен реагирует с диметилловым эфиром с образованием пропена, который в свою очередь является первичным соединением для образования метилциклопропана. В дальнейшем метилциклопропан может подвергаться метилированию, а продукты реакции разрыву кольца циклопропана с образованием алифатических углеводородов. При этом число углеродных атомов в образующихся молекулах насыщенных углеводородов может составлять от 4 до 9, что совпадает с экспериментальными результатами. На основании представленной схемы реакций возможно составление материального баланса системы (5) в дифференциальной форме. Для оценки концентрации карбена был использован метод квазистационарных концентраций Боденштейна–Семенова. Оценка адекватности полученных моделей производилась с учетом суммы квадратов отклонений и критерия Фишера.

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{CH}_3\text{OH}]}{d\tau} &= -K_1[\text{CH}_3\text{OH}]^2 \\ \frac{d[\text{CH}_3\text{OCH}_3]}{d\tau} &= K_1[\text{CH}_3\text{OH}]^2 - K_3[\text{CH}_2:][\text{CH}_3\text{OCH}_3] \\ \frac{d[\text{CH}_2:]}{d\tau} &= \frac{2K_2[\text{CH}_3\text{OCH}_3] - K_3[\text{CH}_2:][\text{CH}_3\text{OCH}_3]}{-K_4[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3][\text{CH}_2:] - K_5[\nabla][\text{CH}_2:]} \\ \frac{d[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3]}{d\tau} &= K_3[\text{CH}_2:][\text{CH}_3\text{OCH}_3] \\ \frac{d[\nabla]}{d\tau} &= K_4[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3][\text{CH}_2:] \\ \frac{d[\nabla]}{d\tau} &= K_5[\nabla][\text{CH}_2:] \\ \frac{d[\text{---}]}{d\tau} &= K_6[\nabla] \end{aligned} \tag{5}$$

где  $K$ —соответствующая константа скорости реакции,  $[C]$  — концентрация соответствующего компонента.

Результаты решения полученной системы приведены в Таблице.

Таблица.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА СИСТЕМЫ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ (5).

	Константа	СКО	Критерий Фишера, $F_n$
$K_1$	124759	0.87	74.8
$K_2$	2693192	0.92	68.4
$K_3$	1469397	0.17	71.6
$K_4$	639287	0.46	45.7
$K_5$	874281	0.68	35.7
$K_6$	1023570	0.54	59.2

Значения константы  $K_2$  является наибольшим, что свидетельствует о возможности применения метода Боденштейна–Семенова к решению системы дифференциальных уравнений. Лимитирующей стадией реакции является стадия образования диметилового эфира и стадия образования метил циклопропана, при этом дальнейшее метелирование и изомеризация происходят с гораздо большими скоростями. Полученные критерии Фишера превышают критические значения 4,2–6,9, что указывает на значимость используемой модели. Полученные значения констант химических превращений могут быть использованы для оптимизации процесса синтеза напряженных углеводородов.

#### Выводы

В ходе выполненных исследований среди продуктов реакции каталитической трансформации метанола были обнаружены производные циклопропана включая: 1,1–

диметилциклопропан, 1,2-диметилциклопропан, 1,1,2-триметилциклопропан, 1,2,3-триметилциклопропан, 1,1,2,2-тетраметилциклопропан, 1,1,2,3-тетраметилциклопропан. На основании распределения продуктов реакции можно предположить, что первым этапом формирования производных циклопропана является взаимодействие пропена с карбеном, а образование ди-, три и тетраметильных производных триангулана происходит в результате взаимодействия карбена с метилциклопропаном. Предложенная схема химических превращений позволила составить систему дифференциальных кинетических уравнений и вычислить значения констант скорости химических превращений. Полученные критерии адекватности Фишера указывают на значимость полученных результатов модели. Полученные значения констант химических реакций могут быть использованы для оптимизации процесса синтеза напряженных углеводородов.

*Работа проведена в соответствии с грантом РФФИ 17-08-00568.*

#### *Список литературы:*

1. Schipper P. H., Krambeck F. J. A reactor design simulation with irreversible catalyst deactivation // *Chemical Engineering Science*. V. 41. №4., P. 1013-1019. DOI: 10.1016/0009-2509(86)87187-1.
2. Chen N. Y., Reagan W. J. Evidence of autocatalysis in methanol to hydrocarbon reactions over zeolite catalysts // *Journal of catalysis*. 1979. V. 59. P. 123-129. DOI: 10.1016/S0021-9517(79)80050-0.
3. Chang C. D. A kinetic model for methanol conversion to hydrocarbons // *Chemical Engineering Science*. 1980. V. 35. P. 619-622. DOI: 10.1016/0009-2509(80)80011.
4. Gayubo A. G., Benito P. L., Aguayo A. T., Aguirre I., Bilbao J. Analysis of kinetics models of methanol-to-gasoline (MTG) process in an integral reactor // *The Chemical Engineering Journal*. 1996. V. 63. P. 45-51. DOI: 10.1016/0923-0467(95)03075-1.
5. Blaszkowski S. R., Santen R. A. The mechanism of dimethyl ether formation from methanol catalyzed by zeolitic protons // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. V. 118. P. 5152-5153. DOI: 10.1021/ja954323k.

#### *References:*

1. Schipper, P. H., & Krambeck, F. J. (1986). A reactor design simulation with irreversible catalyst deactivation. *Chemical Engineering Science*, 41, (4), 1013-1019. doi:10.1016/0009-2509(86)87187-1
2. Chen, N. Y., & Reagan, W. J. (1979). Evidence of autocatalysis in methanol to hydrocarbon reactions over zeolite catalysts. *Journal of catalysis*, 59, 123-129. doi:10.1016/S0021-9517(79)80050-0
3. Chang, C. D. (1980). A kinetic model for methanol conversion to hydrocarbons. *Chemical Engineering Science*, 35, 619-622. doi:10.1016/0009-2509(80)80011
4. Gayubo, A. G., Benito, P. L., Aguayo, A. T., Aguirre, I., & Bilbao, J. (1996). Analysis of kinetics models of methanol-to-gasoline (MTG) process in an integral reactor. *The Chemical Engineering Journal*, 63, 45-51. doi:10.1016/0923-0467(95)03075-1
5. Blaszkowski, S. R., & Santen, R. A. (1996). The mechanism of dimethyl ether formation from methanol catalyzed by zeolitic protons. *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 5152-5153. doi:10.1021/ja954323k



Работа поступила  
в редакцию 23.11.2017 г.

Принята к публикации  
28.11.2017 г.

---

Ссылка для цитирования:

Долуда В. Ю., Бровко Р. В., Гиниатуллина Н. Ф., Сульман М. Г. Кинетические закономерности формирования напряженных алициклических соединений в процессе каталитической трансформации метанола в углеводороды // Бюллетень науки и практики. Электрон. журн. 2017. №12 (25). С. 105-112. Режим доступа: <http://www.bulletennauki.com/doluda-brovko> (дата обращения 15.12.2017).

Cite as (APA):

Doluda, V., Brovko, R., Giniatullina, N., & Sulman, M. (2017). Kinetic particularities of strained alicyclic compounds formation in catalytic methanol to hydrocarbon transformation process. *Bulletin of Science and Practice*, (12), 105-112