

К 150-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В.И. ВЕРНАДСКОГО

УДК 665.61.7

ПИРОЛИЗ ХЛОРИСТОГО МЕТИЛА НА КАТАЛИЗАТОРЕ SAPO-34/Al₂O₃ В УСЛОВИЯХ СТАЦИОНАРНОГО СЛОЯ И В РЕЖИМЕ ПСЕВДООЖИЖЕНИЯ***Ю.А. Трегер, генеральный директор, В.Ф. Третьяков, заведующий кафедрой,*****Г.С. Дасаева, старший научный сотрудник, С.В. Соколова, аспирант,******И.И. Иванова, профессор, **Е.Е. Князева, заведующий лабораторией,*****В.Я. Яськова, зам. генерального директора***кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива**им. А.Н. Баширова МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия***ООО «Научно-исследовательский инженерный центр «Синтез», Москва, 119571 Россия****Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,**Москва, 119991 Россия**e-mail: yurytreger@gmail.com*

Исследован процесс пиролиза хлористого метила с использованием силикоалюмофосфатного катализатора, гранулированного с оксидом алюминия, содержание которого варьируется в диапазоне 40–60% мас. Синтезированный катализатор SAPO-34/Al₂O₃ в массовом соотношении 60:40 выполнен в виде таблеток для работы в стационарном слое, а также в микросферическом виде для режима псевдооживления. Определены основные физико-химические свойства тестируемых катализаторов. Проведено сравнение поведения синтезированных катализаторов в процессе пиролиза хлористого метила в условиях стационарного слоя и псевдооживления. Процесс каталитического пиролиза хлористого метила исследован при T=425–450°C, скорости массовой нагрузки хлористого метила 0.8–4.8 ч⁻¹ на микросферическом катализаторе в режиме псевдооживления. Определены основные технологические параметры проведения процесса, обеспечивающие конверсию хлористого метила не ниже 70% и селективность образования этилена не ниже 45%.

Ключевые слова: низшие олефины, этилен, катализатор SAPO, селективность образования, метил хлористый, конверсия.

Введение

Настоящая работа является продолжением исследований, выполняемых в рамках разработки технологии получения низших олефинов из хлористого метила посредством его каталитического пиролиза.

Предлагаемый процесс рассматривается как одна из стадий в производстве полимерной продукции путем химической переработки природного газа через промежуточное образование хлористого метила:

метан → хлористый метил → олефины →
→ полиолефины.

Данный способ переработки природного газа позволяет не только расширить сырьевую базу для производства ценных мономеров, но и обеспечивает комплексный подход для использования получаемых сопутствующих продуктов. Образующийся на этапе пиролиза хлористый водород возвращается в процесс на стадию окислительного хлорирования метана с получением исходного хлористого метила.

Результаты ранее проведенных в НИИЦ «Синтез» испытаний показывают, что каталитический пиролиз хлористого метила позволяет получать низшие олефины, в том числе этилен с селективностью образования ~40–45 %, при этом конверсия хлористого метила составляет ~80–70%. Тестирования проводились на стационарном слое силикоалюмофосфатного катали-

затора, представляющем собой чистую фазу – SAPO-34, спрессованную в таблетки [1].

При промышленной реализации предлагаемого способа получения низших олефинов рекомендуется использовать реактор каталитического крекинга – флюид для проведения процесса каталитического пиролиза хлористого метила. Катализаторы, эксплуатирующиеся в условиях режима псевдооживления, обычно выполняются в виде микросферических частиц. Такие катализаторы обладают высокой активностью и характеризуются механической устойчивостью к истиранию [2].

Целью настоящего исследования является тестирование в условиях пиролиза хлористого метила микросферического катализатора на основе SAPO-34 в режиме псевдооживления.

Экспериментальная часть**Приготовление катализаторов**

Изучение влияния количества связующего компонента, входящего в состав силикоалюмофосфатных катализаторов, на процесс пиролиза хлористого метила проводилось с использованием стационарного слоя катализатора. Для этой серии экспериментов были синтезированы следующие образцы силикоалюмофосфатов: SAPO-34 – чистая фаза и SAPO-34, гранулированный с оксидом алюминия, взятым в качестве связующего. Включение в состав связующего компонента придает катализатору необходимую

устойчивость к истиранию. Содержание Al_2O_3 варьировалось в диапазоне 40–60% мас. Катализаторы изготовлены в виде таблеток диаметром

2–3 мм. Физико-химические свойства синтезированных катализаторов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические свойства синтезированных силикоалюмофосфатных катализаторов

Показатель	Ед. изм.	SAPO-34	SAPO-34 – 60% Al_2O_3 – 40%	SAPO-34– 40% Al_2O_3 – 60%
		Измеренное значение		
Содержание фазы шабазита	%	100	60	40
Содержание связующего	% мас.	–	40	60
Площадь поверхности	m^2/g	600	520	400
Объем пор	cm^3/g	0.30	0.32	0.33
Концентрация кислотных центров	мкмоль/г	1850	1120	790
Доля слабых кислотных центров	%	38	–	40
Доля кислотных центров средней силы	%	62	–	60

Для проведения процесса пиролиза хлористого метила в режиме псевдооживления был синтезирован SAPO-34, гранулированный со связующим в виде микросферических частиц размером 60–120 мкм. Методика приготовления микросферического катализатора состояла из нескольких стадий:

- синтез кристаллического силикоалюмофосфата SAPO-34 гидротермальным способом;
- механическое смешение готового кристаллического SAPO-34 с оксидом алюминия;
- формование микросферического катализатора на лабораторной распылительной сушилке;
- выделение целевой фракции микросферического катализатора из продуктов распылительного высушивания;
- прокаливание готового катализатора с целью удаления структурообразователя – гидроксида тетраэтиламмония.

Методика проведения эксперимента

Процесс каталитического пиролиза хлористого метила изучался как с использованием стационарного слоя катализатора на основе SAPO-34, так и в режиме псевдооживления. В качестве реактора применялась кварцевая трубка, снабженная гильзой для термопары и электрообмоткой для обогрева. Внутренний диаметр реактора составлял 22 мм. При проведении эксперимента с использованием стационарного слоя катализатора загрузка реактора осуществлялась в следующей последовательности:

- фарфоровая насадка с диаметром 3 мм;
- катализатор – таблетированный с диаметром 2–3 мм;
- фарфоровая насадка с диаметром 3 мм.

Объем катализатора стационарного слоя составляет 4.5 см^3 .

При осуществлении опытов в режиме

псевдооживления объем загружаемого катализатора варьировался в пределах $15\text{--}40\text{ см}^3$.

Процесс пиролиза хлористого метила проводился в интервале температур $425\text{--}450^\circ\text{C}$, при атмосферном давлении и массовой скорости нагрузки хлористого метила в диапазоне $0.83\text{--}4.84\text{ ч}^{-1}$. Реактор выводился на температурный режим в токе азота. Хлористый метил подавался в реактор без инертного разбавителя.

Основными продуктами процесса являлись олефины $C_2\text{--}C_4$, наблюдалось также образование алканов $C_1\text{--}C_5$. Состав продуктов реакции определялся хроматографическим анализом с использованием пламенно-ионизационного детектора. Отбор реакционной смеси производился каждые 30 мин с начала опыта. В течение эксперимента наблюдалась дезактивация катализатора пиролиза хлористого метила, в результате которой конверсия исходного сырья снижалась в зависимости от продолжительности опыта. Конверсия хлористого метила, а также селективность образования этилена, определенные по прошествии 30 мин с начала опыта, принимались в качестве первоначальных или стартовых значений.

Результаты и их обсуждение

За критерии оценки эффективности процесса приняты активность катализатора и его стабильность, а также селективность образования этилена. В качестве оценки активности катализатора выбрана конверсия хлористого метила. Показатель стабильности активности катализатора характеризуется степенью дезактивации (D), которая рассчитывается согласно формуле:

$$D = \frac{(X_{30} - X_{120})}{X_{30}} \cdot 100\%,$$

где X_{30} и X_{120} – конверсия хлористого метила,

наблюдаемая по прошествии 30 и 120 мин соответственно.

Селективность образования этилена/метана рассчитывается согласно формуле:

$$SI_i = \frac{S_i \cdot K}{\sum S_i \cdot K_i - S_{CH_3Cl} \cdot K_{CH_3Cl}} \cdot 100\%$$

где: S_i – площадь пика i -го компонента на хроматограмме (детектор ПИД), где i – от 1 до k , mm^2 ;

K_i – относительный калибровочный коэффициент i -го компонента на хроматограмме (детектор ПИД), где i – от 1 до k .

$\sum S_i \cdot K_i$ – сумма площадей всех пиков на хроматограмме, умноженных на соответствующие коэффициенты.

Результаты опытной проверки влияния количества связующего компонента в силикоалюмофосфатном катализаторе на конверсию хлористого метила и селективность образования этилена представлены на рис. 1 и 2.

Из представленных на рис. 1 данных видно, что повышение содержания Al_2O_3 приводит к падению активности катализатора. Увеличение количества связующего до 60% мас. снижает первоначальную конверсию хлористого метила на 20% по сравнению с данными, полученными на чистой фазе.

В то же время повышенное содержание связующего не оказывает существенного влияния на селективность образования этилена (рис. 2).

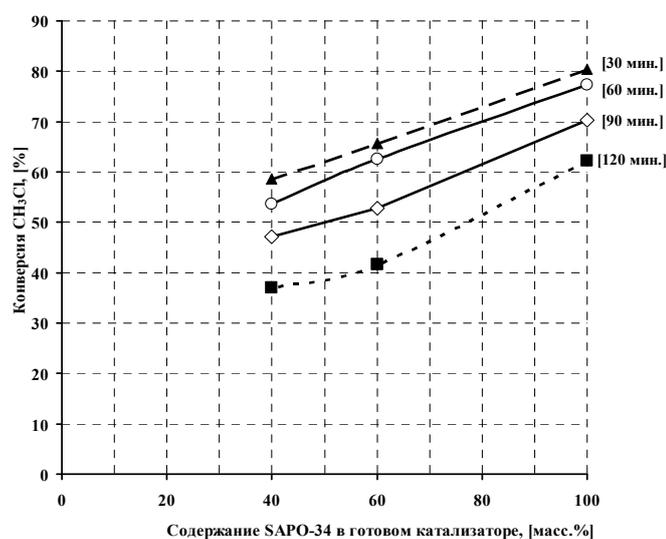


Рис. 1. Изменение конверсии CH_3Cl в зависимости от содержания связующего Al_2O_3 в силикоалюмофосфатных катализаторах (SAPO-34). Температура $425^{\circ}C$, массовая скорость загрузки хлористого метила 3.8 ч^{-1} .

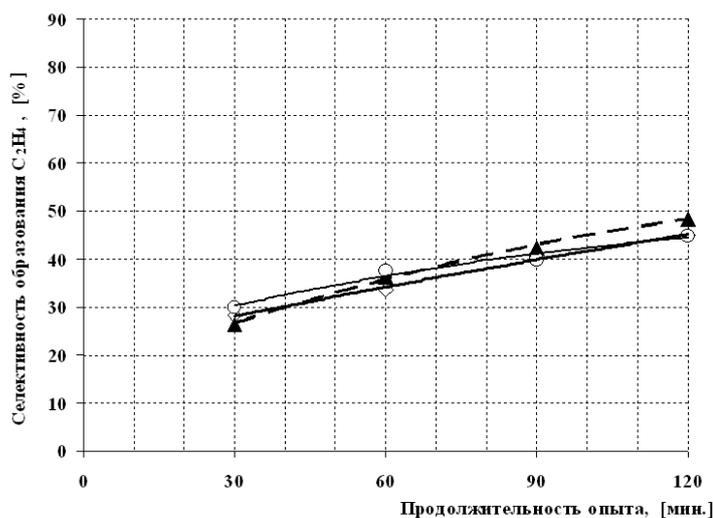


Рис. 2. Динамика изменения селективности образования C_2H_4 в течение опыта (температура $425^{\circ}C$, массовая скорость загрузки хлористого метила 3.8 ч^{-1}) на силикоалюмофосфатных катализаторах:

—◇— - SAPO-34 – чистая фаза; —▲— - SAPO-34/ Al_2O_3 (60/40); —○— - SAPO-34/ Al_2O_3 (40/60).

Введение связующего в состав силикаалюмофосфатного катализатора приводит к уменьшению содержания SAPO-34 – чистой фазы, что отрицательно сказывается на его активности. Из литературных данных известно, что активность силикоалюмофосфатов SAPO связана с их кислотностью [3–5]. Снижение содержания SAPO-34 – чистой фазы в катализаторе, несомненно, должно сказываться на его кислотности. Изучение кислотных свойств образцов SAPO-34 и SAPO-34/Al₂O₃ проводилось с использованием метода термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД NH₃).

Грануляция SAPO-34 со связующим не оказывает заметного влияния на качественный состав кислотных центров (табл. 1). Представленные на рис. 3 спектры ТПД характеризуются наличием двух максимумов. Присутствующие на спектрах силикоалюмофосфатов два максимума соответствуют двум типам кислотных центров – слабым центрам с максимумом термодесорбции около 190°С и центрам средней силы с максимумом 420°С. Положения максимумов, определяющих силу кислотных центров на обоих спектрах, существенно не различаются. Спектры ТПД силикоалюмофосфатов отличаются друг от друга по площади под кривой ТПД, определяющей концентрацию кислотных центров. Так, например, концентрация кислотных центров для образца SAPO-34 составляет 1850 мкмоль/г, тогда как для образца SAPO-34/Al₂O₃ – 790 мкмоль/г, что более чем в 2 раза меньше. Грануляция SAPO-34 с Al₂O₃ приводит к снижению концентрации кислотных центров, что способствует значительной потере каталитической активности, наблюдаемой в проведенных экспериментальных исследованиях.

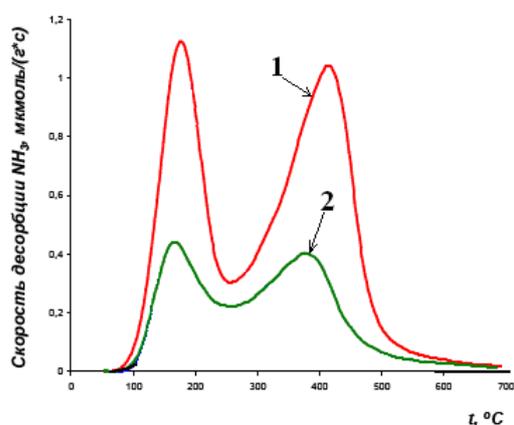


Рис. 3. Спектры ТПД силикоалюмофосфатов:

1 – SAPO-34; **2** – SAPO-34/Al₂O₃ (40/60).

Исследования процесса пиролиза хлористого метила в режиме псевдоожижения проводились с использованием микросферического катализатора следующего состава: SAPO-34 – 60% мас.; Al₂O₃ – 40% мас.

Физико-химические свойства микросферического катализатора SAPO-34/Al₂O₃ (60/40), представленные в табл. 2, удовлетворительно совпадают с физико-химическими характеристикам гранулированного SAPO-34/Al₂O₃ (60/40) (см. табл. 1).

Таблица 2. Физико-химические свойства микросферического катализатора SAPO-34/Al₂O₃ (60/40)

Показатель	Ед. изм.	Значение
Содержание кристаллического силикоалюмофосфата со структурой SAPO-34	% мас.	60
Содержание связующего	% мас.	40
Площадь поверхности	м ² /г	530
Объем пор	см ³ /г	0.33
Концентрация кислотных центров	мкмоль/г	1115

Была проведена серия опытов с использованием гранулированного и микросферического катализатора SAPO-34/Al₂O₃ в процессе пиролиза хлористого метила (табл. 3). Оба тестируемых образца имели один и тот же состав и практически одинаковые физико-химические характеристики, поэтому предполагалось, что они должны проявлять идентичность в поведении вне зависимости от способа осуществления процесса пиролиза хлористого метила: стационарный слой катализатора или режим псевдоожижения.

Процесс пиролиза хлористого метила, осуществляемый в режиме псевдоожижения, протекает с некоторым увеличением конверсии хлористого метила (табл. 3). В то же время практически одинаковые величины степени дезактивации (на микросферическом катализаторе 36.8%, на стационарном слое катализатора 36.6%) указывают на сходство в закономерностях их дезактивации. Наблюдаемое повышение конверсии хлористого метила при осуществлении процесса пиролиза в режиме псевдоожижения может быть связано с более интенсивным тепло-массообменом [6]. В условиях псевдоожижения на микросферическом катализаторе селективность образования этилена достигает значений, полученных при использовании стационарного слоя катализатора. Зависимость изменения селективности образования этилена от продолжительности опыта имеет тот же самый вид, что и полученный на стационарном слое (см. табл. 3). Влияние массовой скорости нагрузки хлористого метила на показатели процесса в режиме псевдоожижения было изучено в интервале 0.83–4.84 ч⁻¹. Результаты экспериментальных испытаний представлены в виде графических зависимостей конверсии хлористого метила от продолжительности опыта при разных массовых нагрузках на катализатор (рис. 4).

Таблица 3. Сравнение основных показателей процесса пиролиза хлористого метила, полученных на стационарном слое катализатора и в режиме псевдооживления (температура 425 °С, массовая скорость загрузки хлористого метила 3.8 ч⁻¹)

Время опыта, мин	SAPO-34/Al ₂ O ₃ (60/40) стационарный слой	SAPO-34/Al ₂ O ₃ (60/40) режим псевдооживления
Селективность образования C ₂ H ₄ , %		
30	26.31	28.38
60	36.36	36.66
90	42.19	43.93
120	48.44	47.40
Конверсия CH ₃ Cl, %		
30	65.70	70.58
60	62.49	66.96
90	52.73	57.49
120	41.65	44.55

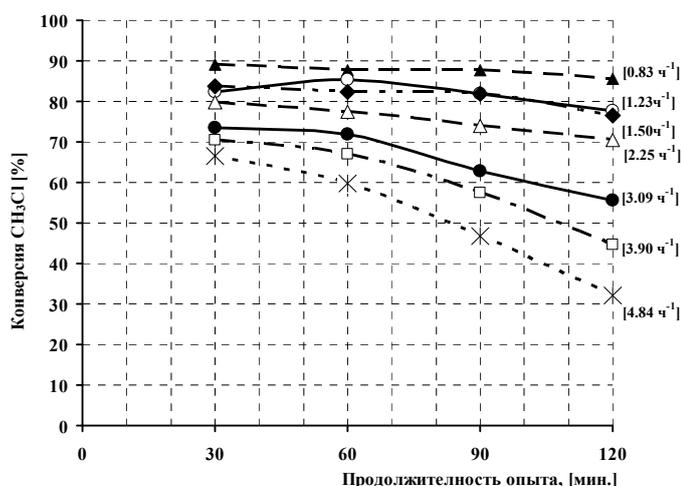


Рис. 4. Динамика изменения конверсии CH₃Cl на микросферическом катализаторе SAPO-34/Al₂O₃ (60/40) в зависимости от продолжительности опыта при разных массовых нагрузках хлористого метила (температура 425°С).

Увеличение массовой нагрузки хлористого метила в исследуемом интервале приводит к падению активности катализатора. Так, например, стартовая конверсия хлористого метила уменьшается на 23% с увеличением нагрузки на катализатор в 5.8 раза. По прошествии 120 мин работы катализатора конверсия хлористого метила снижается уже на 53% при прочих равных условиях.

Существенно меняется и сам вид зависимости конверсии хлористого метила от продолжительности опыта (рис. 4). При малой нагрузке на катализатор конверсия хлористого метила почти стабильна (85.5–89.0%), тогда как при максимальной нагрузке 4.84 ч⁻¹ конверсия хлористого метила в течение опыта падает с 66.5 до 32.0%. Наблюдаемое резкое снижение конверсии хлористого метила, вероятнее всего, связано с более интенсивным образованием углеродсодержащих отложений при повышении массовой нагрузки хлористого метила.

С увеличением массовой нагрузки на катализатор первоначальная селективность образования этилена увеличивается с 12.4 до 28.0% (табл. 4). Установлено, что по истечении 120 мин работы

катализатора селективность образования этилена при малой нагрузке 0.83 ч⁻¹ составляет 26.1%, а при максимальной достигает 47%. В диапазоне массовой нагрузки на катализатор 2.25–4.84 ч⁻¹ селективность образования этилена становится относительно стабильной 43–47 % (табл. 4). Следует отметить, что при этом конверсия хлористого метила падает с 61 до 32%. Таким образом, проведение пиролиза при больших массовых нагрузках хлористого метила отличается малой эффективностью, поскольку приводит к перерасходу исходного сырья.

По-видимому, наиболее целесообразным является осуществление процесса пиролиза хлористого метила в интервале массовых нагрузок исходного сырья 2.0–3.0 ч⁻¹, когда достигается конверсия хлористого метила в пределах 50–70% и наблюдается селективность образования этилена 42–45 %.

Проведено исследование влияние температуры на процесс пиролиза хлористого метила на микросферическом катализаторе SAPO-34/Al₂O₃ (60/40) в режиме псевдооживления. Результаты опытов проиллюстрированы диаграммой и графиком (рис. 5 и 6).

Таблица 4. Динамика изменения селективности образования C_2H_4 на микросферическом катализаторе SAPO-34/ Al_2O_3 (60/40) в зависимости от продолжительности опыта (температура $425^{\circ}C$) при разных массовых нагрузках хлористого метила, %

Время опыта, мин	Массовая нагрузка хлористого метила, $ч^{-1}$						
	0.83	1.23	1.5	2.25	3.09	3.90	4.84
30	12.42	14.95	17.24	22.53	25.85	28.38	28.03
60	16.08	21.64	23.38	30.84	35.19	36.66	37.76
90	21.68	29.28	31.41	37.20	40.07	43.93	44.38
120	26.17	33.51	35.68	42.55	45.10	47.40	47.80

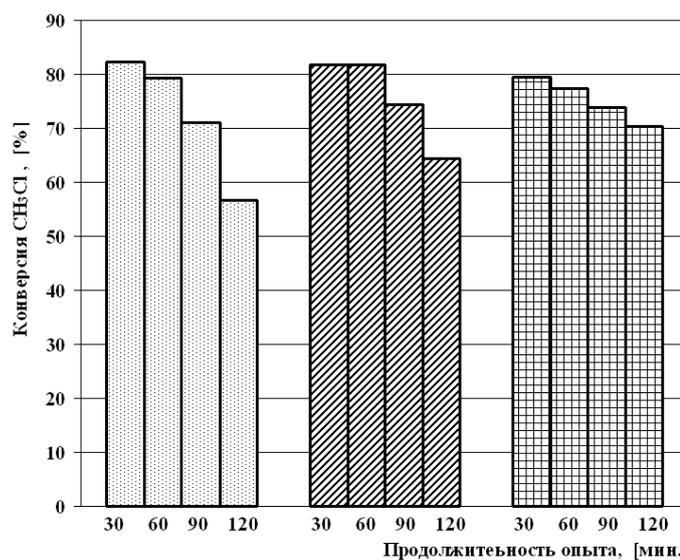


Рис. 5. Динамика изменения конверсии CH_3Cl на микросферическом катализаторе SAPO-34/ Al_2O_3 (60/40) (массовая скорость нагрузки хлористого метила $2.25 ч^{-1}$) в зависимости от продолжительности опыта при различных температурах:

□ – $450^{\circ}C$, ▨ – $435^{\circ}C$, ▩ – $425^{\circ}C$.

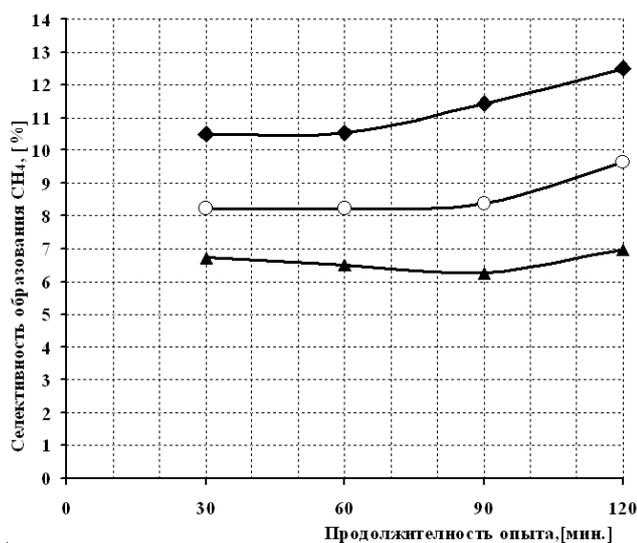


Рис. 6. Динамика изменения селективности образования CH_4 на микросферическом катализаторе SAPO-34/ Al_2O_3 (60/40) (массовая скорость нагрузки хлористого метила $2.25 ч^{-1}$) в зависимости от продолжительности опыта при различных температурах:

◆ – $450^{\circ}C$, ○ – $435^{\circ}C$, ▲ – $425^{\circ}C$.

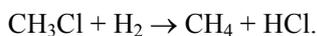
Установлено, что изменение температуры в интервале 425–450°C не оказывает существенного влияния на первоначальную конверсию хлористого метила, она сохраняется на уровне 79–82%. С повышением температуры до 450°C наблюдается резкое падение активности катализатора за 120 мин опыта, и степень дезактивации катализатора составляет ~31%, тогда как при температуре 425°C этот показатель равен ~12%.

Ярко выраженная дезактивация катализатора при 450°C объясняется ускорением реакций вторичных превращений промежуточных соединений в продукты уплотнения, что приводит в результате к увеличению количества углеродсодержащих отложений и, соответственно, к снижению активности катализатора [7].

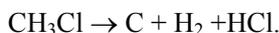
В выбранном интервале температур в течение опыта наблюдается повышение селективности образования этилена, которая составляет около 23%. Так, например, за 120 мин эксплуатации катализатора селективность образования этилена при температуре 425°C увеличивается от 21 до 45%, а при 450°C – от 25 до 48%. Как видно, увеличение температуры в интервале 425–450°C не приводит к существенному росту селективности образования этилена, но при этом наблюдается изменение селективности образования основного побочного продукта – метана.

Повышение температуры процесса в диапазоне 425–450°C приводит к двукратному увеличению селективности образования метана (рис. 6). При 425°C первоначальная селективность образования метана составляет 6.6% и по прошествии 120 мин практически не меняется, оставаясь на уровне 6.9%. При 450°C наблюдаются первоначальная селективность по метану 10.6%, а по мере увеличения продолжительности опыта она составляет 12.6%.

Образование метана в процессе каталитического пиролиза хлористого метила описывается следующим уравнением реакции:



Водород, необходимый для преобразования хлористого метила в метан, образуется в результате некоторой совокупности химических реакций образования продуктов уплотнения и дальнейшей их трансформации в углеродсодержащие отложения [8]. Брутто-реакцию образования водорода в процессе каталитического пиролиза хлористого метила можно представить в следующем виде:



Можно предположить, что с ростом температуры процесса наблюдаемая более быстрая дезактивация катализатора будет сопровождаться повышенным образованием метана.

Полученные результаты проведенной серии подтверждают данное предположение.

Таким образом, проведение процесса пиролиза хлористого метила при температуре 425°C позволяет получать при относительно стабильной конверсии хлористого метила (80–70%) селективность образования этилена не ниже 45%, при этом селективность образования метана не превышает 7%.

Влияние линейной скорости на показатели процесса пиролиза хлористого метила в режиме псевдооживления исследовано в интервале 1–5.4 см/с при температуре 425°C (табл. 5). В выбранном интервале линейных скоростей конверсия хлористого метила и селективность по этилену остаются практически на одном уровне, и их динамика изменения в зависимости от продолжительности опыта имеет одинаковый характер. Полученные данные говорят о том, что выбранный интервал линейных скоростей (1–5.4 см/с) включает оптимальные значения, при которых степень конверсии хлористого метила, а также селективность образования этилена стабильны и при этом достигают приемлемых в промышленности величин.

Таблица 5. Динамика изменения конверсии CH_3Cl и селективности образования C_2H_4 в процессе пиролиза хлористого метила в зависимости от продолжительности опыта при разных линейных скоростях (температура 425°C, массовая скорость нагрузки хлористого метила 2.25 ч⁻¹)

Время опыта, мин	1.0 см/с	3.0 см/с	5.4 см/с
Селективность образования C_2H_4 , %			
30	22.53	21.13	21.55
60	30.84	29.99	30.18
90	37.20	36.50	36.82
120	45.55	45.32	45.15
Конверсия CH_3Cl , %			
30	79.68	78.59	78.49
60	77.36	78.28	78.25
90	73.91	73.73	74.12
120	70.35	70.69	70.95

Выводы

Установлено, что грануляция силикоалюмофосфата SAPO-34 с Al_2O_3 приводит к некоторому снижению первоначальной конверсии хлористого метила и не оказывает существенного влияния на селективность образования этилена.

Показано, что проведение процесса пиролиза хлористого метила в режиме псевдооживления имеет те же закономерности изменения основных показателей процесса, что и при осуществлении процесса с использованием стационарного слоя катализатора.

Определено, что основными факторами, влияющими на дезактивацию микросферичес-

кого катализатора, являются температура процесса, массовая нагрузка хлористого метила и продолжительность работы катализатора.

Использование микросферического катализатора SAPO-34 со связующим Al_2O_3 в процессе пиролиза хлористого метила обеспечивает селективность образования этилена не ниже 45% при конверсии хлористого метила не ниже 70%.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы», госконтракт 16.523.11.3018 от 25 мая 2012 г.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Трегер Ю.А., Третьяков В.Ф., Дасаева Г.С., Соколова С.В., Иванова И.И., Князева Е.Е., Яськова В.Я. Пиролиз хлористого метила на катализаторе SAPO-34 в исходной и модифицированных металлами формах // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 7. №1. С. 71–76.
2. Хаджиев С.Н., Суворов Ю.П. Крекинг нефтяных фракций на цеолит-содержащих катализаторах. – М.: Химия, 1982. 280 с.
3. Olsbye U., Saure O.V., Muddada N.B., Bordiga S., Lamberti C., Nilsen M.H., Lillerud K.-P., Svelle S. Methane conversion to light olefins — How does the methyl halide route differ from the methanol to olefins (MTO) route? // Catalysis Today. 2011. V. 171. P. 211–220.
4. Zhang D., Wei Y., Xu L., Du A., Chang F., Su B.-L., Liu Z. Chloromethane conversion to higher hydrocarbons over zeolites and SAPOs // Catalysis Lett. 2006. V. 109. P. 97–101.
5. Wei Y., Zhang D., He Y., Xu L., Yang Y., Su B.-L., Liu Z. Catalytic performance of chloromethane transformation for light olefins production over SAPO-34 with different Si content // Catalysis Lett. 2007. V. 114. № 1-2. P. 30–35.
6. Аэров М.Э., Тодес О.М., Наринский Д.А. Аппараты со стационарным зернистым слоем. Гидравлические и тепловые основы работы. – Л.: Химия, 1979. 176 с.
7. Wei Y., Zhang D., Xu L., Liu Z., Su B.-L. Highly efficient catalytic conversion of chloromethane to light olefins over HSAPO-34 as studied by catalytic testing and *in situ* FTIR // J. Catalysis. 2006. V. 238. № 1. P. 46–57.
8. Svelle S., Aravinthan S., Bjørgen M., Lillerud K.-P., Kolboe S., Dahl I.M., Olsbye U. The methyl halide to hydrocarbon reaction over H-SAPO-34 // J. Catalysis. 2006. V. 241. № 2. P. 243–254.

PYROLYSIS OF METHYL CHLORIDE ON CATALYST SAPO-34/ Al_2O_3 IN THE STATIONARY BED AND THE FLUIDIZED BED REACTOR

*Yu.A. Treger[@], V.F. Tretyakov, *G.S. Dasaeva, S.V. Sokolova,
**I.I. Ivanova, **E.E. Knyazeva, *V.Ya. Yaskova

Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

**R&D Engineering Centre «Sintez», Moscow, 119571 Russia*

*** A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow, 119991 Russia*

@Corresponding author e-mail: yurytreger@gmail.com

The process of pyrolysis of methyl chloride with the use of a silicoaluminophosphate catalyst granulated with Al_2O_3 , the content of which varied in a range of 40–60 weight %, is investigated. The synthesized catalyst SAPO-34/ Al_2O_3 in a mass ratio 60:40 is performed in the form of tablets for work in a stationary bed, as well as in a microsphere for the fluidized bed. The basic physical and chemical properties of the tested catalysts are determined. Comparison of the behaviour of the synthesized catalysts in the process of methyl chloride pyrolysis in the stationary bed and the fluidized bed is carried out. The process of methyl chloride pyrolysis on the fluidized bed microsphere catalyst is investigated. Temperature was varied in a range of 425–450°C, the feed rate (WHSV, equivalent to the mass of methyl chloride) was in the range of 0.8–4.8 h⁻¹, time on stream (TOS) was 2 h. The basic technological parameters of the process providing conversion of methyl chloride not below 70% and selectivity of ethylene formation not lower than 45% are determined.

Key words: light olefins, ethylene, catalyst SAPO, selectivity, methyl chloride.