

UOT 547.313, 547.26

## SİNTEZ OLUNMUŞ SAPO-34 KATALİZATORUNUN İŞTİRAKI İLƏ METANOLUN OLEFİNLƏRƏ ÇEVRİLMƏSİ PROSESİNİN TƏDQIQI

R.H.Əhmədova, H.C.İbrahimov, U.Rodemerk\*, E.V.Kondratenko\*

AMEA Y.H.Məmmədaliyev ad. Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu,  
AZ 1025, Bakı, Xocalı pr.,30 e-mail: rena\_ax@rambler.ru  
Leybnis ad. Kataliz İnstitutu, Almaniya  
18059Almaniya, Rostok şəh.,A.Eynşteyn küç.,29 a.

*Müxtəlif strukturlaşdırıcı agentlərin (diethylamin - DEA, triethylamin - TEA, tetraethylammonium hidroksid - TEOH, morfolin) iştirakı ilə silikoalümofofosfat seolitləri sintez edilmiş və alınmış nümunələrin faza və element tərkibi, səth xüsusiyyətləri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, iki strukturlaşdırıcı agentin (TEOH/morfolin) istifadəsi ilə sintez olunmuş seolit təmiz SAPO-34 fazasına və kiçik kristallit ölçülərə (33 nm) malik olması ilə yanaşı, sintez olunmuş digər nümunələrdən stabil aktivliyi ilə fərqlənir. Bu katalizatorun üzərində metanoldan 35.4% etilen, 34.2% propilen və 8.4% butilenlər alınmışdır. Eyni zamanda məlum olmuşdur ki, SAPO-34 katalizatoru hər 4 saatdan sonra regenerasiya olunmaqla 16-cı saatin sonunda yüksək çıxımla olefinlər verir.*

**Açar sözlər:** silikoalümofofosfat, seolit, hidrotermal üsul, metanol, aşağı molekullu olefinlər, konversiya

### GİRİŞ

Respublikamızın və dünya neft-kimya sənayesinin, o cümlədən kimyəvi sintezlərin xammal bazasının əsasını təşkil edən aşağı molekullu kütəli olefinlər – etilen və propilen xalq təsərrüfatının müxtəlif sahələrində tətbiq sahəsi tapmış polietilen, polipropilen, aseton, spirtlər, müxtəlif həlledicilər və digər məqsədyönlü məhsulların sintezində aralıq maddə kimi geniş istifadə imkanına malikdir [1-4]. Son illərdə təbii qaz, sintez-qaz, metanol, dimetil efiri əsasında aşağı molekullu olefinlərin müxtəlif alınma proseslərinin işlənilib hazırlanmasına xüsusi diqqət yetirilir. Metanolun kiçik molekullu olefinlərə çevrilməsi (MTO) prosesi adı çəkilən məhsulların alınması üçün perspektiv alternativ prosesdir [5-8].

Metanolun aşağı molekullu olefinlərə çevrilməsi, əsasən seolitlər üzərində həyata keçirilir. Silikoalümofofosfat (SAPO) seolitləri vacib sinif molekullu ələklərdir, onlar aşağı turşuluğa malik katalizatorlar olub, sorbsiya reaksiyalarında membran və adsorbent, neft-kimyəvi reaksiyalarda, xüsusilə metanolun C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> olefinlərə çevrilməsi prosesində katalizator kimi əhəmiyyətli imkanlara malikdir [9-12]. SAPO-34 tipli seolitlər səkkiz-üzlü həlqəyə

malik kiçik molekullu silikoalümofofosfatlar olub, aşağı molekullu kütəli olefinlər üzrə qeyri-adi seçicilik göstərir və MTO reaksiyasında metanolun tam konversiyasını təmin edir. Bu tip molekullu ələklərin 3.4 Å-ə yaxın ölçülərə malik olması SAPO-34 katalizatorunun böyük molekullu kütəli aromatik və tsiklik karbohidrogenlər alınmadan birbaşa C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> olefinlərinin sintezini həyata keçirməyə imkan verir. Eyni zamanda SAPO-34-ün aşağı turşuluğa malik olma xüsusiyyəti proses zamanı metanolun qəfəsə daxil olmasını və təsir effektini sürətlənir, bu da proses boyu xammalın daha yaxşı katalitik çevrilməyə məruz qalması ilə nəticələnir [15,17,19-21]. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, bu tip katalizatorlar kiçik məsələlərə malik olduğundan digər seolitlərlə müqayisədə daha tez aktivliklərini itirirlər. Ümumiyyətlə, SAPO-34 katalizatorunun səthində koksun yığılması onun üzərində əmələ gələn aşağı molekullu olefinlərin oliqomerləşməsi və ya metanol ilə MTO prosesinin məhsulları arasında politsiklik aromatik karbohidrogen molekullarının əmələ gəlməsi hesabına baş verə bilər [13,14] və ona görə də bu tip katalizatorlar yüksək aktivliyə malik

olmalarına baxmayaraq, az stabildirlər. SAPO-34 katalizatorlarının stabilliyini artırmaq üçün müxtəlif sintez üsullarından, sintez prosesində isə fərqli strukturlaşdırıcı kimyəvi agentlərdən istifadə olunur. Sintez prosesində istifadə olunan agentlərin seçimi sonda alınacaq seolitin məsələlərinin quruluşuna və ölçüsünə, eyni zamanda ölçülərinə görə məsələlərin paylanmasına təsir effekti baxımından mühüm əhəmiyyət kəsb edir [16,18,22].

Deiyənləri nəzərə alaraq, stabil və effektiv katalizatorların sintez olunması, sintez prosesində müxtəlif strukturlaşdırıcı agentlərin seçimi və alınmış katalizatorların metanolun

aşağı molekullu olefinlərə çevrilməsi istiqamətində laboratoriyada geniş tədqiqat işləri aparılmaqdadır. Bu məqsədlə müxtəlif strukturlaşdırıcı agentlərin istifadəsi ilə müxtəlif silikoalümfosfat katalizatorları sintez olunmuş, nümunələrin faza və element tərkibi, o cümlədən səth xüsusiyyətləri rentgen faza (XRD), rentgenfluoresent (RFA) və BET (Brunauer-Emmet-Teller) analiz metodları vasitəsilə tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, iki strukturlaşdırıcı agentin istifadəsi digər nümunələrlə müqayisədə təmiz SAPO-34 fazasından ibarət daha stabil və aktiv nümunənin alınmasına səbəb olur.

### TƏCRÜBİ HİSSƏ

Metanoldan C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> kiçik molekullu olefinlərin alınması məqsədilə hidrotermal üsulla mikroməsələli SAPO-34 seoliti sintez olunmuşdur. Katalizator 30 ml-lik avtoklavlarda, 200°C temperaturda, 24 saat ərzində kristallaşmaqla alınmışdır. Sintez prosesində istifadə olunan strukturlaşdırıcı agentlərin (tetraetilammonium hidrokسيد, dietilamin, trietilamin, morfolin) alınan birləşmənin strukturuna təsiri öyrənilmişdir. Strukturlaşdırıcı agent kimi yalnız dietilamindən istifadə edildikdə amorf fazanın, yalnız trietilamindən və trietilamin/tetraetilammonium hidrokسيد qarışığından SAPO-34+SAPO-5 fazalar qarışığının əmələ gəldiyi müşahidə edildiyi halda, tetraetilammonium hidrokسيد/morfolin qarışığının istifadəsi təmiz və daha stabil SAPO-34 seolitinin alınmasına səbəb olduğu müəyyən edilmişdir (məndə sonradan SA1-

DEA, SA2-TEA, SA3-TEAOH/TEA, SA4-TEAOH/morfolin kimi işarə edilmişdir).

Nümunələrin element tərkibi İCP-OES Vaman 715-ES, faza tərkibi isə CuK $\alpha$  şüalı X'PERT Powder cihazında təyin edilmişdir. Rentgen-faza analizlərinə əsasən müəyyənləşdirilmişdir ki, strukturlaşdırıcı agent kimi yalnız DEA-dan istifadə edildikdə (SA1) amorf fazanın, yalnız TEA (SA2) və TEOH/TEA-dan (SA3) istifadə etdikdə hər iki - SAPO-34+SAPO-5 fazalar qarışığının (SAPO-5 fazası üçün  $2\theta=7.5^\circ$ ,  $2\theta=14.9^\circ$ ,  $2\theta=21.1^\circ$  və s.), TEOH/morfolindən istifadə etdikdə isə yalnız SAPO-34 fazasına məxsus piklərin ( $2\theta=9.5^\circ$ ,  $2\theta=22.1^\circ$ ) olduğu müşahidə olunur. Şerer düsturunun köməkliliyi ilə sintez olunmuş nümunələrdə kristallitlərin ölçüləri təyin edilmiş və məlum olmuşdur ki, SAPO-34 digər nümunələrlə müqayisədə daha kiçik kristallit ölçülərə (33 nm) malikdir (cəđ.1).

**Cəđvəl 1.** Müxtəlif strukturlaşdırıcı agentlərin istifadəsi ilə hazırlanmış silikoalümfosfat katalizatorlarının element və faza tərkibinin, kristallitin ölçüsünün göstəriciləri

Nümunə	Element tərkibi, küt.%				Kristallitin ölçüsü, nm	Faza tərkibi
	Si	Al	P	O		
SA1	-	-	-	-	-	Amorf
SA2	8.6	20.5	21.6	49.3	>100	SAPO-34+SAPO-5
SA3	7	21	16	56	45	SAPO-34+SAPO-5
SA4	6	15	16	63	33	SAPO-34

(Qeyd: SA1-DEA nümunəsi amorf quruluşa malik olduğundan sonrakı fiziki-kimyəvi analiz üsullarında tədqiq edilməmiş və metanoldan aşağı molekullu olefinlərin alınması prosesində tətbiq olunmayıb)

Sintez olunmuş katalizatorların səth sahəsi və səthinin məsəməliliyi Brunauer-Emmet-Teyler (BET) metodu ilə BELSORP-mini II (BEL-Japan) qurğusunda öyrənilmişdir. Tədqiqat metodu azotun izotermiki adsorbsiya-desorbsiyası əsasında

yerinə yetirilmişdir. Bunun üçün seolit katalizatorları 3 saat ərzində 350°C temperaturda qurudulmuş, sonra isə maye azot mühitində ~5-6 saat müddətində səthinin sahəsi ölçülmüşdür (cə.d.2).

**Cədvəl 2.** Sintez olunmuş silikoalüminofosfat katalizatorlarının səth xüsusiyyətləri

Nümunə	$S_{BET}, (m^2g^{-1})$	$V_p, \text{ məsəmələrin həcmi, } (cm^3g^{-1})$	$d_p, \text{ məsəməninin orta diametri, } (nm)$
SA2	375	0.31	2.0
SA3	434	0.31	1.9
SA4	628	0.29	1.8

Cədvəldən göründüyü kimi, SA2 və SA3 katalizatorlarında səthin sahəsinin kiçik olması ( $375-434 m^2g^{-1}$ ) bu nümunələrdə SAPO-5 fazasının iştirakı ilə əlaqələndirilə bilər. SA4 nümunələrində strukturlaşdırıcı agent kimi TEOH/morfolindən istifadə isə

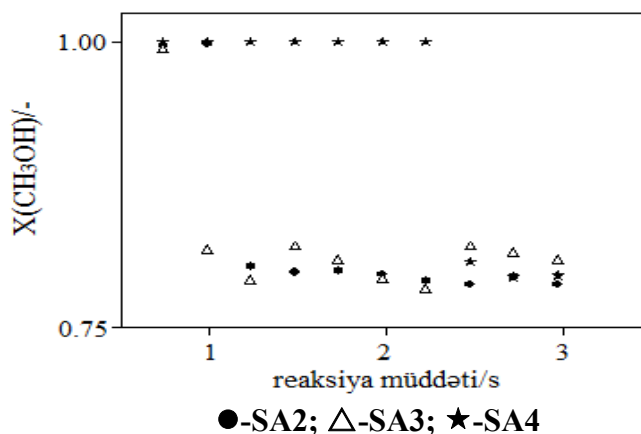
böyük səth sahəli, kiçik orta diametrlilik katalizatorların alınmasına (SAPO-34-ün səthinin sahəsi  $650 m^2g^{-1}$ ) səbəb olur ki, bu da katalizatorun aktiv mərkəzlərinin artmasına və prosesdə C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-ə görə yüksək selektivlik göstərməsinə gətirib çıxarır.

## NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Sintez olunmuş katalizator nümunələri metanoldan aşağı molekullu C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> olefinlərinin alınması məqsədilə MTO prosesində sınaqdan keçirilmişdir. Bu katalizatorlar üzərində katalitik testlər 450°C temperaturda, 0.125 MPa təzyiqdə, CH<sub>3</sub>OH/N<sub>2</sub>=60/40 (%həcm) tərkibdə xammaldan istifadə edilməklə və metanola görə  $2.05 m_{kat} \cdot d_{eq} \cdot ml^{-1}$  kontakt müddətində aparılmışdır. Reaksiya zamanı əmələ gələn məhsulların analizi Agilent 6890 qaz xromatoqrafi ilə təchiz olunmuş davamlı axınlı, hərəkətsiz təbəqəyə malik 15 reaktorlu

katalitik qurğuda aparılmışdır. Təcrübə müddətində metanolun konversiyası 100% həddində olmuşdur.

Şəkil 1-dən göründüyü kimi SA2 və SA3 nümunələrində metanolun konversiyası demək olar ki, eyni xarakterlidir və artıq 1 saatdan sonra konversiyanın SA2-də 78%-ə, SA3-də isə 80%-ə qədər azaldığı müşahidə olunur. SA4 nümunəsində isə metanolun konversiyası 2.5 saat ərzində sabitdir və 100% təşkil edir. Bu da göstərilən nümunələr içində sonuncunun proses boyu daha stabil olduğunu sübut edir.

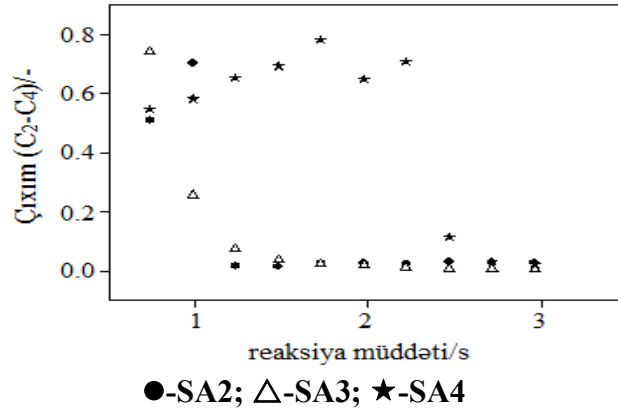


**Şəkil 1.** Metanolun konversiyasının reaksiya müddətindən asılılıq qrafiki

Metanoldan aşağı molekullu olefinlərin alınması istiqamətində silikoalümfosfat katalizatorları üzərində aparılan təcrübələrdə C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> olefinləri əsas reaksiya məhsulları olmuş, etan, propan isə bu katalizatorlar

üzərində çox kiçik miqdarda əmələ gəlmişdir.

Sintez olunmuş silikoalümfosfat katalizatorları üzərində kiçik molekul kütləli C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> olefinlərinin çıxımı şəkil 2-də əks olunmuş qrafikdə təsvir edilmişdir



Şəkil 2. Aşağı molekullu olefinlərin çıxımının reaksiya müddətindən asılılıq qrafiki

Qrafikdən məlum olur ki, SA2 və SA3 nümunələrində ilk 1 saat ərzində olefinlərin nisbətən yüksək çıxımı (SA2 üçün 70%, SA3 üçün 74%) müşahidə edilir. Lakin 1-ci saatdan sonra çıxım kəskin azalaraq SA2-də 2%, SA3-

də isə 7%-ə enir. SA4 katalizatoru üzərində olefinlərin çıxımı 1.7 saata qədər müəyyən qanunauyğunluqla artır (55%-dən 78%-dək), 2.5 saatdan sonra bu göstərici 10%-ə qədər azalır (cəđ.3).

Cədvəl 3. Sintez olunmuş nümunələr üzərində etilen, propilen və butilenlərin çıxımlarının reaksiya müddətindən asılılığı.

Vaxt, saat	Çıxım, %								
	SA2			SA3			SA4		
	C <sub>2</sub> =	C <sub>3</sub> =	∑ C <sub>4</sub> =	C <sub>2</sub> =	C <sub>3</sub> =	∑ C <sub>4</sub> =	C <sub>2</sub> =	C <sub>3</sub> =	∑ C <sub>4</sub> =
0.74	13.9	22.02	14.97	31.7	33.4	8.86	16.1	25.68	12.79
0.99	28.1	31.2	10.9	11.7	11.12	2.78	19.48	27.69	10.84
1.23	1.0	0.47	0.19	3.65	3.11	0.76	24.24	31.09	9.8
1.48	0.9	0.47	0.15	1.87	1.53	0.31	28.49	32.41	8.3
1.73	0.46	0.23	1.86	1.26	1.01	0	35.4	34.1	8.4
1.97	0.33	0.17	2.03	0.93	0.74	0.13	30.95	28.08	5.61
2.22	0.57	0.3	1.58	0.58	0.47	0.15	35.94	29.14	5.59
2.47	0.35	0.18	2.48	0.38	0.29	0	5.84	4.08	1.45
2.72	0.22	0.12	2.36	0.34	0.26	0	1.73	0.91	0.33
2.96	0.21	0.26	2.42	0.32	0.24	0	0.96	0.41	0.73

Cədvəldən aydın olur ki, SA2 və SA3 nümunələri üzərində etilen və propilenin miqdarı ilk 1 saat ərzində yüksək olub sonradan kəskin azalır, bu onu göstərir ki, nümunələr bu müddət ərzində aktivliyini tədricən itirir. SA4 nümunəsi üzərində isə

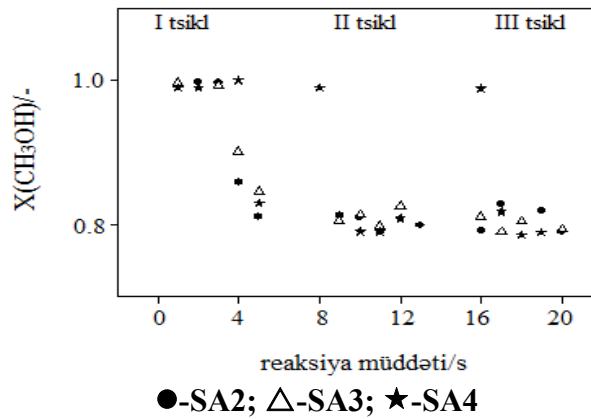
etilen və propilenin çıxımında 1.7 saat ərzində tədricən artma müşahidə olunur (etilen üçün 16%-dən 35%-dək, propilen üçün 26%-dən 34%-dək). 2.2 saatdan sonra çıxımlarda kəskin azalma müşahidə olunur ki, bu da

katalizatorun səthinin koksla örtülməsi ilə izah edilir.

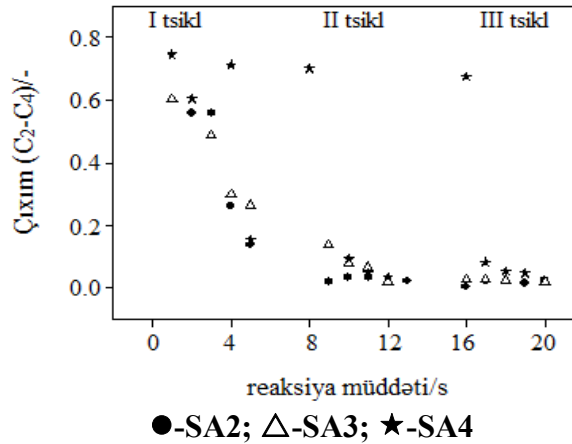
Koksun əmələ gəlməsi ilə SAPO-34 katalizatorlarının tez dezaktivləşməsi MTO prosesi üçün mühüm problemdir və ona görə də katalizatorun prosesdə davamlı regenerasiyası tələb olunur. Sonrakı tədqiqatlar göstərmişdir ki, 20 saatlıq proses ərzində SAPO-34 katalizatoru hər 4 saatdan sonra regenerasiya olunmaqla 16-cı saatin sonunda yüksək çıxımla olefinlərin sintezində istifadə oluna bilər. Aşağıdakı şəkildə SA2, SA3 və SA4 nümunələri üzərində 3 tsikl üzrə regenerasiya olunmaqla metanolun

konversiyasının reaksiya müddətindən asılılıq qrafiki (şəkl.3) əks olunmuşdur.

Qrafikdən aydındır ki, I tsikl müddətində hər üç katalizator üzərində metanolun konversiyası tam olaraq 100% təşkil etmişdir. Regenerasiyadan sonra növbəti tsikllərdə yalnız SA4 nümunəsi üzərində hər tsiklin ilk saatında konversiya 100% təşkil edir, sonradan katalizatorun dərhal dezaktivləşməsi ilə konversiya aşağı düşür. Beləliklə, yenə də SA4 nümunəsinin SA2 və SA3 nümunələrindən daha stabil olduğu müşahidə edilir.



Şəkil 3. Metanolun konversiyasının reaksiya müddətindən asılılıq qrafiki



Şəkil 4. C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> olefinlərin çıxımının reaksiya müddətindən asılılıq qrafiki

Şəkil 4-də təsvir edilmiş qrafikdən məlum olur ki, SA2 nümunəsi I tsiklin ilk 3 saatında daha aktiv olub bu katalizator üzərində aşağı molekullu olefinlərin çıxımı 56% təşkil edir. Tsiklin sonunda katalizator dezaktivləşdikcə çıxım 14%-dək düşür. Regenerasiyadan sonra isə çıxımda yüksəlmə

müşahidə olunmur, aşağı molekullu olefinlərin miqdarı azalaraq 2%-dək düşür. Həmin hal SA3 nümunəsində də müşahidə olunur, I tsiklin ilk saatında olefinlər üzrə çıxım 60% təşkil etdiyi halda tsiklin sonunda artıq 14%-dək enir. Növbəti tsikllərdə də çıxımda tədricən azalma baş verir. Əvvəlki



nümunələrdən fərqli olaraq SA4 nümunəsində I tsiklin ilk saatında 75% çıxımla aşağı molekullu olefinlər əmələ gəlir, bu tsikl boyu katalizator öz aktivliyini saxlayaraq tsiklin son saatında, yəni, 4-cü saatda 71% çıxımla C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> verir, tsiklin 5-ci saatında isə çıxım 15%-ə enir. Növbəti II tsikldə isə regenerasiya edildikdən sonra tsiklin ilk saatlarında 70% olefinlər əmələ gəlir, sonra isə tsiklin sonunda dərhal 3%-dək düşür. Sonuncu tsiklin ilk saatında 67% çıxımla olefinlərin əmələ gəldiyi müşahidə edilir, tsiklin sonunda isə katalizator aktivliyini itirdikcə çıxım 5%-ə qədər azalır.

Göründüyü kimi SA4 nümunəsi digərlərindən fərqli olaraq aktivləşdirildikdən sonra 16 saat işləyir və həmin müddətdə etilenin çıxımı 31%, propileninki 30%, C<sub>4</sub> olefinlərinin çıxımı isə 6% təşkil edir.

Beləliklə, sintez olunmuş alümosilikat nümunələri içərisində SA4 nümunəsi təmiz SAPO-34 fazasına və kiçik kristallit ölçüsünə (33 nm) malik olduğundan metanolun aşağı molekullu olefinlərə çevrilməsi prosesində SA2 və SA3 nümunələri ilə müqayisədə daha çox aktivlik və stabillik göstərir.

## REFERENCES

1. Rustamov M.I., Abbasov V.M., Mamedova T.A., Piriev N.N. *Ekologicheskie problemy zemli i al'ternativnye istochniki energii*. [Ecological problems of Earth and alternative energy sources]. Baku, Elm Publ. 2008, 717 p.
2. Braginskij O.B. *Neftehimicheskij kompleks mira*. [Petrochemical complex of the world]. Moscow, Akademia Publ., 2009, 556 p.
3. Ahmedova R.H., Ibrahimov H.C., Babayeva F.A. Conversion of methanol into olefins on catalysts ZSM-5 and SAPO-34. *Scientific-practical conference «Pressing problems of present-day biology and chemistry»*. 2015, Genje, Azerbaijan, pp.164-167.
4. Hadzhiev S.N., Kolesnichenko N.V., Ezhova N.N. Obtainment of lower olefins out of natural gas through methanol and its derivatives (Preview). *Neftehimija – Petroleum Chemistry*, 2008, v.48, no.5, pp.323-333. (in Russian).
5. Keil F.J. Methanol-to-hydrocarbons: process technology. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, vol.29, pp.49-66.
6. Atashi H., Shiva M., Tabrizi F.F., Mirzaei A.A. Study of syngas conversion to light olefins by response surface methodology. // *Journal of chemistry*, 2013, pp.1-13.
7. Sheldon R.A. *Himicheskie produkty na osnove sintez-gaza*. [Chemical products on synthesis-gas basis]. Moscow, Himija Publ., 1987, 248 p.
8. Krylov O.V. Carbon dioxide conversion of methane into synthesis-gas. *Rossiyskij Himicheskij Zhurnal* - "Russian Chemical Journal", 2000, vol. XLIV, no. 1, pp.19-34.
9. Yilmaz B., Müller U. Catalytic applications of zeolites in chemical industry. *Topics in Catalysis*, 2009, vol.52, pp. 888-895.
10. Stuecker J.N., Miller J.E., Ferrizz R.E., Mudd J.E., Cesarano J. Advanced support structures for enhanced catalytic activity. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 2004, vol.43, pp.51-55.
11. Vistad O.B., Akporiaye D.E., Lillerud K.P. Identification of key precursor phase for synthesis of SAPO-34 and kinetics of formation investigated by in situ X-ray diffraction. *J.Physical Chemistry B*, 2001, 105, pp.12437-12447.
12. Dahl I.M., Kolboe S. On the reaction mechanism for propene formation in the MTO reaction over SAPO-34. *Catalysis Letters*, 1993, vol.20, pp.329-336.
13. Schulz H. "Coking" of zeolites during methanol conversion: Basic reactions of MTO-, MTP- and MTG processes. *Catalysis Today*, 2010 (154), pp.183-194.
14. Bleken F.L., Barbera K., Bonino F. et al. Catalyst deactivation by coke formation in microporous and desilicated zeolite H-ZSM-5 during the conversion of methanol to hydrocarbons. *Journal of Catalysis*, 2013, vol.307, pp.62-73.
15. Gayubo A.G., Aguayo A.T., Sanchez del Campo A.E., Tarrío A.M., Bilbao J. Kinetic modeling of methanol transformation into olefins on a SAPO-34 catalyst. *Ind. Eng.Chem.Res.*, 2000, vol.39, pp.292-299.

16. Razavian M., Halladj R., Askari S. Recent advances in silicoaluminophosphate nanocatalysts synthesis techniques and their effects on particle size distribution. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2011, vol.29, pp.83-99.
17. Jean L. Effect of process parameters on methanol to olefins reactions over SAPO catalysts. *Thesis of master degree*, Alabama, 2005, 100 p.
18. Wang P., Lv A., Hu J., Xu J., Lu G. The synthesis of SAPO-34 with mixed template and its catalytic performance for methanol to olefins reaction. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, vol.152, pp.178-184.
19. Chen J.Q., Bozzano A., Glover B., Fuglerod T., Kvisle S. Recent advancements in ethylene and propylene production using the UOP/ Hydro MTO process. *Catalysis Today*, 2005, vol.106, pp. 103-107.
20. Parcas F.C. The methanol-to-olefins conversion over zeolite-coated ceramic foams. *Journal of Catalysis*, 2005, vol.231, pp.194-200.
21. Stöcker M. Methanol-to-hydrocarbons: catalytic materials and their behavior. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, vol.29, pp.3-48.
22. Liu G., Tian P., Li J., Zhang D., Zhou F., Liu Z. Synthesis, characterization and catalytic properties of SAPO-34 synthesized using diethylamine as a template. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, vol.111, pp. 143-149.

### RESEARCH INTO CONVERSION OF METHANOL INTO OLEFINS IN THE PRESENCE OF SYNTHESIZED SAPO-34 CATALYST

*R.H.Ahmadova, H.J.Ibrahimov, \*U.Rodemerck, \*E.V.Kondratenko*

*Yu.Mamedaliyev Institute of Petrochemical Processes  
Khojali pr., 30, Baku AZ1025, Azerbaijan Republic; e-mail: [rena\\_ax@rambler.ru](mailto:rena_ax@rambler.ru)  
\*Leibniz-Institut für Katalyse e.V., Albert-Einstein-Str. 29a, 18059 Rostock, Germany*

*Silicoalumophosphate zeolites have been synthesized through the use of various structured agents (diethylamine-DEA, triethylamine-TEA, tetraethylammonium hydroxide-TEAOH, morpholine); phase and elemental composition, as well as surface areas of obtained patterns studied. It revealed that the use of two structured agents (TEAOH/morpholine) produces zeolite with pure SAPO-34 phase and least crystallite size (33 nm). This pattern proved to be more stable activity in comparison with other ones. Lower olefins production out of methanol at this catalyst made it possible to obtain 35.4% ethylene, 34.2% propylene and 8.4% butylenes. Also, it revealed that during SAPO-34 catalyst regeneration in each four hours upon expiration of 16 hours there is high yield of olefins.*

**Keywords:** *silicoalumophosphate, zeolite, hydrothermal method, methanol, lower olefins, conversion.*

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНОЛА В ОЛЕФИНЫ В ПРИСУТСТВИИ СИНТЕЗИРОВАННОГО КАТАЛИЗАТОРА SAPO-34

*Р.Г.Ахмедова, Х.Д.Ибрагимов, \*У.Родемерк, \*Е.В.Кондратенко*

*Институт нефтехимических процессов им акад.Ю.Мамедалиева  
Национальной АН Азербайджана  
AZ 1025 Баку, пр.Ходжалы, 30; e-mail: [rena\\_ax@rambler.ru](mailto:rena_ax@rambler.ru)  
Институт Катализа им. Лейбница, Германия  
18059 Германия, г.Росток, ул. Эйнштейна, 29а.*

Синтезированы силикоалюмофосфатные цеолиты с использованием различных структурированных агентов (диэтиламин-ДЭА, триэтиламин-ТЭА, тетраэтиламмоний гидроксид-ТЭАОН, морфолин), изучен фазовый и элементный состав, а также площадь поверхности полученных образцов. Выявлено, что с использованием двух структурированных агентов (ТЭАОН/морфолин) получается цеолит с чистой фазой SAPO-34 и наименьшими размерами кристаллитов (33 нм), к тому же этот образец по сравнению с другими образцами отличается стабильной активностью. Во время процесса получения низших олефинов из метанола на этом катализаторе было получено 35.4% этилена, 34.2% пропилена и 8.4% бутиленов. Одновременно было выявлено, что при регенерации катализатора SAPO-34, проводимой через каждые 4 часа, по истечении 16 часов наблюдается образование олефинов с высоким выходом.

**Ключевые слова:** силикоалюмофосфат, цеолит, гидротермальный метод, метанол, низкомолекулярные олефины, конверсия.

*Redaksiyaya daxil olub 25.12.2015.*