

## КОНВЕРСИЯ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА В НИЗШИЕ ОЛЕФИНЫ НА РОДИЙСОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ. СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СПОСОБА ВВЕДЕНИЯ РОДИЯ

© 2022 г. Т. И. Батова<sup>1,\*</sup>, Т. К. Обухова<sup>1</sup>, А. Н. Стащенко<sup>1</sup>,  
Е. Е. Колесникова<sup>1</sup>, Н. В. Колесниченко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва, 119071 Россия

\*E-mail: batova.ti@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 14 мая 2021 г.

После доработки 8 февраля 2022 г.

Принята к публикации 22 февраля 2022 г.

Изучено влияние способа введения Rh в катализатор на основе цеолита ZSM-5 на его физико-химические и каталитические свойства в конверсии диметилового эфира в низшие олефины. Использование хитозана в качестве среды для диспергирования родия позволяет повысить конверсию диметилового эфира на 10% при сохранении селективности по низшим олефинам на уровне 75%, что, скорее всего, связано с локализацией родия преимущественно на поверхности цеолита, а также с его высокой дисперсностью. Способ введения родия также оказывает влияние на количество образующихся продуктов уплотнения, дезактивирующих катализатор. Использование хитозана в качестве среды для диспергирования родия и применение ротационного испарителя на стадии пропитки цеолита приводит к уменьшению количества продуктов уплотнения на поверхности катализатора. Установлено, что присутствие полимерной матрицы – хитозана при модифицировании обработанного ультразвуком цеолита приводит к падению выхода целевых продуктов реакции (этилена и пропилена) на 6%, что связано с ростом образования продуктов уплотнения.

**Ключевые слова:** цеолитные катализаторы, хитозан, родий, ультразвуковая обработка, диметиловый эфир, низшие олефины, продукты уплотнения

**DOI:** 10.31857/S0028242122020083, **EDN:** ERULQW

Использование диметилового эфира (ДМЭ) в качестве исходного сырья для синтеза низших олефинов привлекает все большее внимание исследователей благодаря целому ряду технологических, инженерных, термодинамических и экономических преимуществ [1–5]. Кроме того, процесс DTO (Dimethyl Ether to Olefins Processes) позволяет увязать рынки олефинов/полиолефинов с производством диметилового эфира – очень перспективного продукта на химическом и топливном рынке [6].

Катализаторы на основе цеолитов ZSM-5 показали перспективную селективность по низшим олефинам из ДМЭ [7–10]. В присутствии цеолитных катализаторов в конверсии ДМЭ участвуют

сразу несколько реакций, протекающих с участием кислотных центров цеолитов: метилирование, изомеризация, гидридный перенос, крекинг и т.д. Поэтому часто синтез низших олефинов осложняется большим количеством побочных реакций, в результате чего образуется сложная смесь продуктов. Соотношение между указанными реакциями зависит не только от природы и силы кислотного центра катализатора, условий его предварительной обработки и условий реакции, но также от способа введения металлсодержащего компонента [11–13].

Модифицирование цеолитов металлами часто приводит к возникновению неоднородностей химического и фазового составов катализатора, что

особенно заметно при модифицировании цеолитов благородными металлами [14]. Для получения тонкодисперсного распределения модификатора применяют различные методы его введения в цеолитную матрицу, такие как: использование полимеров в качестве подложки с последующей термической обработкой катализатора [14–18]; методы ультразвуковой обработки (УЗО) при пропитке носителя солью металла [19–21] и др., что приводит к повышению каталитической активности и стабильности катализаторов. Кроме того, использование УЗО исходного цеолита оказывает значительное влияние на свойства катализатора – катализаторы, полученные на основе промышленных цеолитов, обработанных ультразвуком, – более эффективны в конверсии ДМЭ в низшие олефины [22–25].

В литературе практически нет работ по исследованию влияния УЗО цеолита и разных способов модифицирования цеолитсодержащих катализаторов на их каталитические свойства и дезактивацию в конверсии ДМЭ в низшие олефины. Основные причины дезактивации катализаторов на основе цеолитов: термическая дезактивация и блокировка активных центров продуктами уплотнения. Согласно работам [26, 27] «продуктами уплотнения» в общем случае называют нелетучие органические соединения, формирующиеся на катализаторе в ходе реакции и блокирующие доступ к активным центрам, вызывая дезактивацию катализатора. В результате каталитическая активность и селективность катализатора по целевым продуктам снижаются.

В данной работе исследовано влияние различных способов введения Rh в катализаторы на основе микропористого цеолита ZSM-5, а также влияние предварительной обработки исходного цеолита ультразвуком на их каталитические свойства в конверсии ДМЭ в низшие олефины и на количественный состав продуктов уплотнения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Приготовление катализаторов

Родийсодержащие цеолитные катализаторы готовили на основе высокомолекулярного цеолита (ЦВМ с мольным отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 32.6$ ), который представляет собой отечественный аналог цеолита типа ZSM-5 (производство ОАО «Ангарский

завод катализаторов и органического синтеза») в аммонийной форме. Водородную форму (НЦВМ) получали прокаливанием порошка цеолита  $\text{NH}_4\text{ЦВМ}$  при  $500^\circ\text{C}$  в течение 4 ч на воздухе.

Предварительную ультразвуковую обработку цеолита НЦВМ проводили в ультразвуковой ванне Elmasonic P30H с частотой 80 кГц и мощностью 130 Вт.

Родий наносили на цеолиты (с и без УЗО) из водного раствора  $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  или из предварительно подготовленного водного раствора композита  $\text{Rh}^*$ хитозан. Для приготовления композита использовали гидрохлорид хитозана (производство «Биопрогресс», г. Москва) с молекулярной массой  $10^4$  Да.

Расчетное содержание Rh в составе готовых катализаторов – 0.1 мас. %, хитозана водорастворимого (в/р) 2–7 мас. %.

Модифицирование цеолита НЦВМ проводили разными способами.

**Образец 1** готовили по методике, описанной в [20]: к НЦВМ добавляли водный раствор  $\text{RhCl}_3$  и оставляли на сутки, затем образец высушивали и прокаливали при  $500^\circ\text{C}$  в течение 4 ч на воздухе.

**Образец 2** готовили по той же методике, но к НЦВМ добавляли предварительно подготовленный водный раствор композита  $\text{RhCl}_3^*$ хитозана и оставляли на сутки, затем образец высушивали и прокаливали при  $500^\circ\text{C}$  в течение 4 ч на воздухе.

**Образец 3** готовили методом пропитки цеолита водным раствором  $\text{RhCl}_3$  с использованием ротационного испарителя (РИ) ИКА RV 10 auto pro V: водную суспензию НЦВМ с  $\text{RhCl}_3$  подвергали выпариванию под вакуумом в течение часа при  $80^\circ\text{C}$ , затем образец высушивали и прокаливали при  $500^\circ\text{C}$  в течение 4 ч на воздухе.

**Образец 4** готовили аналогично образцу 1 с той лишь разницей, что НЦВМ был подвергнут УЗО в течение 1 ч до нанесения родия.

**Образец 5** готовили аналогично образцу 2 с той лишь разницей, что НЦВМ был подвергнут УЗО в течение 1 ч до нанесения родия.

### *Физико-химические методы исследования*

**Методом низкотемпературной адсорбции-десорбции молекулярного азота** на установке

ASAP-2010 фирмы Micromeritics были проведены исследования текстурных характеристик (удельной площади поверхности, суммарного объема пор и распределения пор по размерам) образцов катализаторов. Предварительно все образцы были вакуумированы при температуре 350°C до  $4 \times 10^{-1}$  Па. Адсорбцию  $N_2$  проводили при температуре 77 К.

**Методом термогравиметрического анализа (ТГА)** были получены дериватограммы катализаторов, отработанных в конверсии ДМЭ, для определения величины потери веса образцов в процессе нагрева. Анализ был выполнен на приборе TGA/DSC 1, Mettler Toledo, Швейцария. Нагрев в диапазоне 30–1000°C, с интенсивностью 10 К/мин, в атмосфере воздуха с расходом 100 мл/мин, в тигле из оксида алюминия объемом 150 мкл.

**Инфракрасная спектроскопия диффузно-го отражения (ИКСДО).** Регистрацию спектров катализаторов при повышенных температурах в инертной атмосфере (Ar) и при пропуске смеси ДМЭ с азотом осуществляли методом ИКСДО в режиме *in situ*. Спектры регистрировали: после прокалывания катализатора в аргоне при температурном 450°C; затем при охлаждении в аргоне при температуре 320°C в высокотемпературной ячейке PIKE Diffus IR, сопряженной с ИК Фурье-спектрометром VERTEX-70 «Bruker». Математическую обработку ИК-спектров проводили в программном пакете OPUS-7.

### Каталитические эксперименты

В каталитическом эксперименте использовали фракцию катализатора 0.4–0.63 мм, которую получали путем механического измельчения таблеток, спрессованных из полученного порошка.

Каталитические опыты проводили на лабораторной установке с микрореактором проточного типа. В качестве исходного реагента использовали ДМЭ с чистотой 99.8 (производство ОАО НАК Азот», г. Новомосковск). В качестве разбавителя ДМЭ применяли азот. Концентрация ДМЭ в исходной газовой смеси составляла 10 об. %. В проточный реактор загружали 0.5 г катализатора. Далее проводили активацию катализатора в токе  $N_2$  при 450°C в течение 1 ч. Устанавливали необходимые массовую скорость подачи реагентов ( $2.7 \text{ ч}^{-1}$ ), температуру (320°C) и давление

(~0.1 МПа). Для установления заданной скорости подачи сырья расход газа контролировали регуляторами расхода газа РРГ-10.

**Методика анализа сырья и продуктов реакции.** Газовый поток с помощью крана-дозатора подавали на анализ в хроматограф «Кристаллюк 4000М» с пламенно-ионизационным детектором. Размеры капиллярной колонки  $27.5 \text{ м} \times 0.32 \text{ мм} \times 10 \text{ мкм}$ , в качестве адсорбента использовали неполярную фазу SP-FloraPLOT Q, которая оказалась достаточно эффективной для выделения основных групп продуктов реакции (ДМЭ,  $CH_3OH$ , углеводороды  $C_1-C_6$ ). Анализ проводили в режиме термoprogrammирования (80–200°C, скорость нагрева 10°/мин), газ-носитель – гелий (скорость – 30 мл/мин). Полученные хроматограммы обрабатывали с помощью программы NetChromWin. Показатели процесса определяли на основе материального баланса.

Конверсию ДМЭ ( $X$ , %) рассчитывали по формуле (1):

$$X = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100, \quad (1)$$

где  $m_0$  и  $m$  – масса ДМЭ на входе и выходе из реактора, соответственно, г.

Селективность образования олефинов ( $S$ , мас. %) рассчитывали по формуле (2):

$$S = \frac{m_{\text{олеф}}}{m_{\text{ув}}} \times 100, \quad (2)$$

где  $m_{\text{олеф}}$ ,  $m_{\text{ув}}$  – массы олефинов и всех образовавшихся углеводородов, г.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены результаты по влиянию способа введения Rh в цеолитную матрицу на каталитические свойства Rh/НЦВМ в конверсии ДМЭ в низшие олефины и количественный состав продуктов уплотнения.

По сравнению с традиционной пропиткой (образец 1) при использовании хитозана в качестве подложки для диспергирования родия (образец 2) конверсия ДМЭ увеличивается на 10% при сохра-

**Таблица 1.** Влияние способа введения родия в цеолитную матрицу НЦВМ на каталитические свойства в конверсии ДМЭ в низшие олефины<sup>а</sup>

Катализатор	$X_{\text{ДМЭ}}, \%$	Селективность по УВ, мас. %				$\Sigma C_2-C_4$	$C_2^-/C_3^-$	Масса продуктов уплотнения, мг <sup>б</sup>
		$C_2^-$	$C_3^-$	$C_4^-$	алканы $C_1-C_5$			
Образец 1	50.1	21.7	37.7	17.0	23.7	76.4	0.6	2.1
Образец 2	60.4	23.2	35.6	16.4	24.7	75.2	0.7	1.9
Образец 3	51.7	19.4	36.0	15.7	28.9	71.1	0.5	2.0

<sup>а</sup> Условия:  $T = 320^\circ\text{C}$ ,  $P = 0.1 \text{ МПа}$ ,  $w = 2.7 \text{ ч}^{-1}$ , исходная смесь: 10% ДМЭ +  $N_2$ , содержание Rh 0.1 мас. %. Данные приведены за 3 ч работы катализатора.

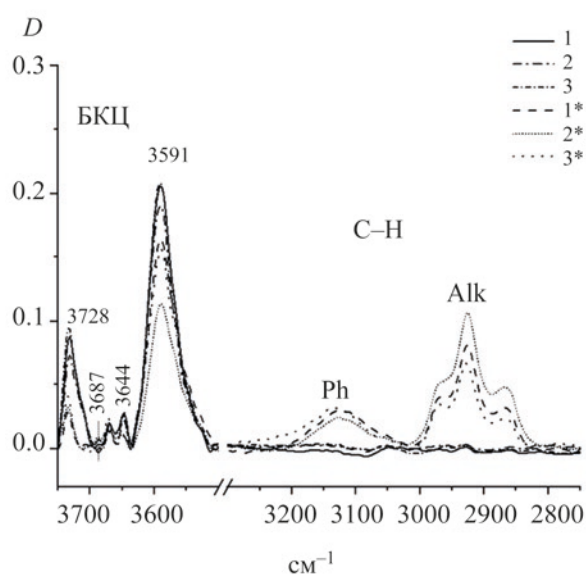
<sup>б</sup> Измерение массы продуктов уплотнения методом ТГА, без учета массы десорбированной воды.

нении селективности по низшим олефинам на том же уровне; при этом количество продуктов уплотнения на катализаторе снизилось. Использование ротационного испарителя при модифицировании (образец 3) практически не оказывает влияния на конверсию ДМЭ и количество продуктов уплотнения, однако, селективность по низшим олефинам и соотношение этилен/пропилен снижаются. Вероятно, это связано с частичной локализацией родия не на поверхности цеолита, а в порах, что вызывает диффузионные ограничения и способствует вторичным реакциям: олигомеризации и крекингу, приводящих к образованию  $C_{5+}$ -алифатических со-

единений, а также переносу водорода, способствующему образованию парафинов и ароматических соединений, и конденсации с образованием кокса.

Для оценки силы бренстедовских кислотных центров (БКЦ) в трех образцах катализаторов был использован метод ИКСДО в области поглощения  $3500-3800 \text{ см}^{-1}$ , относящейся к валентным колебаниям связей –ОН в составе БКЦ. Для проведения расчета состава кислотных центров по методике [22] все указанные полосы были использованы как аналитические и все спектры были приведены к одинаковой базовой линии. В спектрах всех образцов (рис. 1), зарегистрированных при температуре  $450^\circ\text{C}$ , присутствуют полосы от БКЦ разной силы:  $3591 \text{ см}^{-1}$  от сильных БКЦ, две полосы средней интенсивности:  $3687$  и  $3644 \text{ см}^{-1}$  от центров средней силы и слабая полоса  $3728 \text{ см}^{-1}$  от слабых БКЦ. В спектрах отработанных образцов, прокаленных при  $450^\circ\text{C}$  содержатся полосы от алкильных групп ( $2840-2960 \text{ см}^{-1}$  от  $-CH_2-$ ,  $-CH_3$ ) и полизамещенных и/или конденсированных ароматических колец ( $3100-3200 \text{ см}^{-1}$ ).

Состав кислотных центров на поверхности всех исходных образцов катализаторов) близок между собой (табл. 2). Для отработанных образцов катализаторов (образцы 1\*–3\*) содержание кислотных центров существенно уменьшается, при этом наблюдается устойчивый рост содержания БКЦ средней силы в ряду  $1^* < 2^* < 3^*$ . Поскольку продукты уплотнения образуются в первую очередь на сильных кислотных центрах, то повышенное содержание БКЦ средней силы на образце 3\* говорит о более сильной его дезактивации.



**Рис. 1.** Отнормированные спектры ИКСДО исходных и отработанных (\*) катализаторов Rh/НЦВМ, зарегистрированные в токе Ar при  $450^\circ\text{C}$  (20 мин продувки).

**Таблица 2.** Спектральная характеристика кислотных центров на поверхности катализаторов Rh/НЦВМ

Образцы	Состав БКЦ, %		
	слабые центры (3728 см <sup>-1</sup> )	средней силы (3687, 3644 см <sup>-1</sup> )	сильные (3591 см <sup>-1</sup> )
Образец 1	26	11.5	62.5
Образец 2	24	11	65
Образец 3	27	13.5	59.5
Образец 1*	13	11	76
Образец 2*	16	15	69
Образец 3*	15.5	25.5	59

\*– отработанные образцы в конверсии ДМЭ.

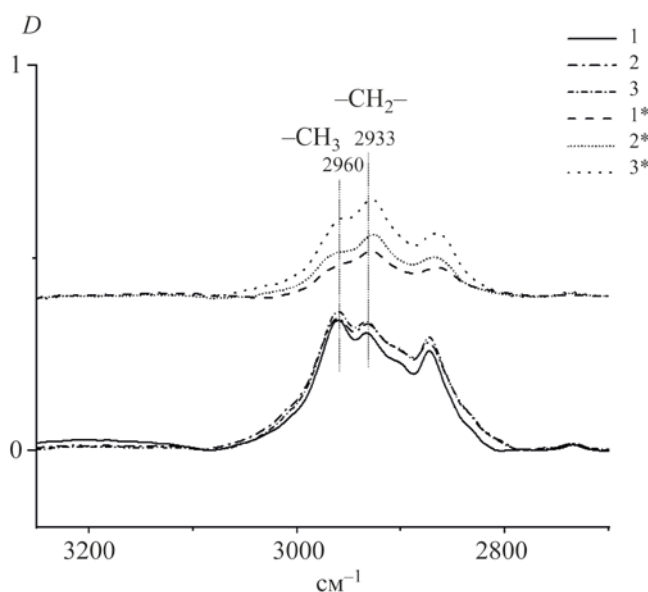
**Таблица 3.** Влияние предварительной УЗО цеолита на каталитические свойства Rh/НЦВМ (с/без использованием хитозана для диспергирования родия) в конверсии ДМЭ в низшие олефины<sup>a</sup>

Образец	X <sub>ДМЭ</sub> , %	Селективность ΣC <sub>2</sub> –C <sub>4</sub> <sup>–</sup> , мас. %	Масса продуктов уплотнения, мг <sup>b</sup>
1	50.1	76.4	2.1
4	57.3	71.8	1.7
2	60.4	75.2	1.9
5	51.3	77.6	2.1

<sup>a</sup> Условия: T = 320 °C, P = 0.1 МПа, w = 2.7 ч<sup>-1</sup>; исходная смесь: 10% ДМЭ + N<sub>2</sub>, содержание Rh 0.1 мас. %. Данные приведены за 3 ч работы катализатора.

<sup>b</sup> Измерение массы продуктов уплотнения методом ТГА. Без учета массы десорбированной воды.

После пропускания ДМЭ при 320°C на всех исходных образцах катализаторов интенсивности полос, относящихся к алкильным группам, отличаются от интенсивностей полос на отработанных



**Рис. 2.** Сравнение спектров ИКДО исходных (после пропускания ДМЭ в течение 20 мин) и отработанных (\*) в конверсии ДМЭ катализаторов Rh/НЦВМ.

образцах (рис. 2). В спектрах исходных образцов после пропускания ДМЭ в течение 20 мин проявляются преимущественно полосы от разветвленных алкильных заместителей с метильными группами, а в отработанных – с метиленовыми группами. Причем наибольшая интенсивность этих полос наблюдается в спектре образца 3\*, что подтверждает повышенную дезактивацию на этом образце.

Сравнительные результаты каталитических свойств родийсодержащих катализаторов на основе НЦВМ и НЦВМ, обработанного ультразвуком, приведены в табл. 3. Как видно из таблицы, селективность по низшим олефинам для образца 4 уменьшается, а для образца 5 несколько увеличивается по сравнению с образцами 1 и 2 соответственно. При этом, для образца 4 наблюдается рост активности и уменьшение дезактивации и, наоборот, для образца 5 наблюдается падение активности и рост дезактивации. Стабильность работы всех образцов при этом примерно одинаковая (рис. 3).

Различия в каталитических свойствах, количестве продуктов уплотнения в зависимости от способа введения родия и УЗО исходного цеолита, скорее всего, связаны с текстурными свойствами

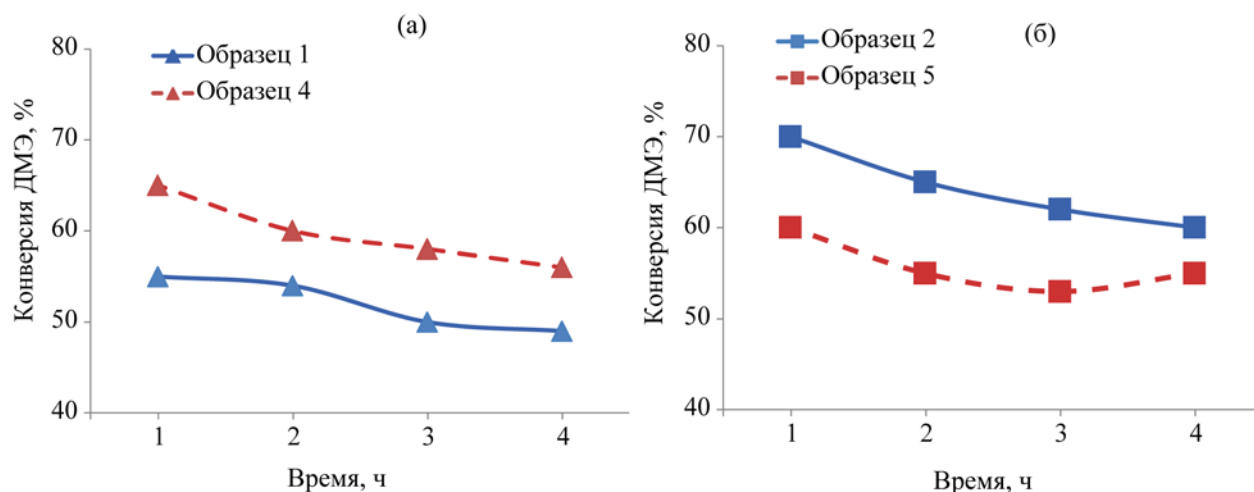


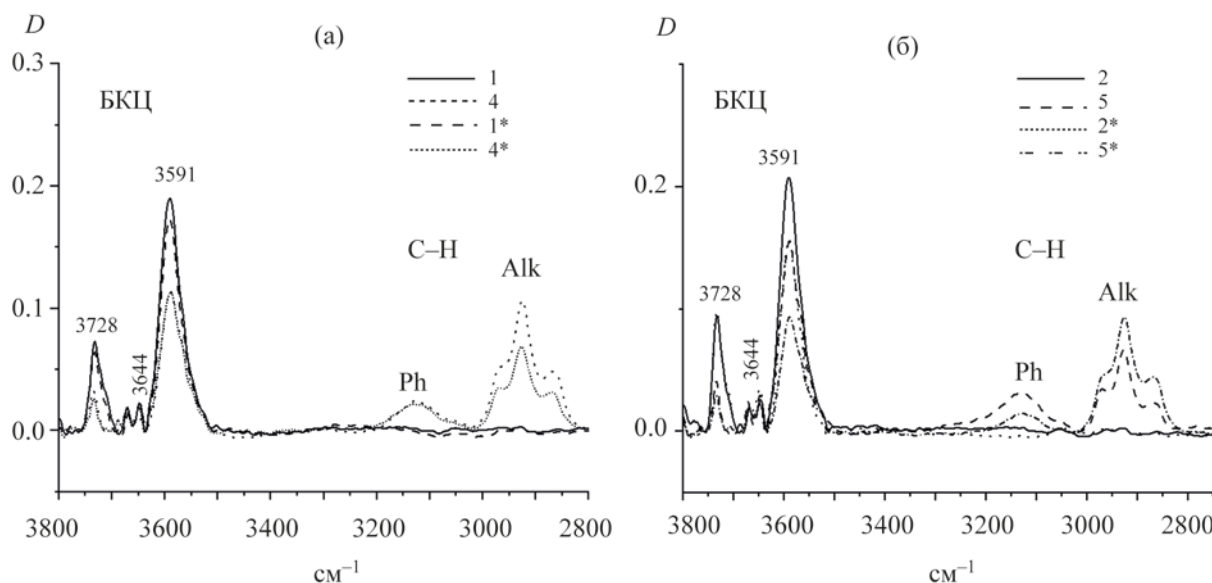
Рис. 3. Влияние предварительной УЗО цеолита (пуктир) на стабильность работы катализаторов Rh/НЦВМ с нанесением родия из хлорида родия (а) и композита родий-хитозан (б) в конверсии ДМЭ в низшие олефины.

катализаторов. Из табл. 4 видно, что способ введения родия не оказывает влияния на удельную площадь поверхности и общий объем пор, повышение конверсии ДМЭ в случае использования хитозана можно объяснить большей дисперсностью активных частиц родия на поверхности катализатора [19]. Предварительная обработка ультразвуком приводит к росту общего объема пор, причем в основном за счет роста мезопор. Такой эффект был показан ранее авторами работы [28]. Наличие мезопор способствует снижению диффузионных торможений, что уменьшает вероятность вторичных реакций, следовательно, и количество продуктов уплотнения, что и наблюдается для образца 4. Несоответствие для образца 5 возможно связано

с тем, что при прокаливании цеолита с хитозаном происходит разложение последнего, и на поверхности цеолита остаются небольшие количества карбонат-анионов [20]. Возможно, эти «органические остатки» при обработке ультразвуком цеолита входят глубоко в поры, блокируя активные центры, что приводит к падению активности катализатора. Данное предположение хорошо объясняется текстурными свойствами (табл. 4), для всех отработанных образцов удельная площадь поверхности сильно уменьшается при снижении общего объема пор; при этом отработанный образец 5 содержит существенно меньший общий объем пор (0.136 см<sup>3</sup>/г) по сравнению с отработанным образцом 4 (0.152 см<sup>3</sup>/г).

Таблица 4. Характеристики пористой структуры исходных и отработанных цеолитных катализаторов Rh/НЦВМ

Образец	ВЕТ, м <sup>2</sup> /г	V <sub>общ</sub> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>микро</sub> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>мезо</sub> , см <sup>3</sup> /г
Исходные образцы				
1	353	0.182	0.115	0.067
2	353	0.180	0.114	0.066
4	357	0.210	0.116	0.094
5	355	0.201	0.116	0.085
Отработанные образцы				
1*	201	0.117	0.072	0.055
2*	203	0.121	0.075	0.046
4*	254	0.152	0.089	0.063
5*	224	0.136	0.079	0.057



**Рис. 4.** Сравнение спектров ИКДО в области поглощения связей ОН–(БКЦ) и С–Н исходных и отработанных катализаторов Rh/НЦВМ с нанесением родия из хлорида родия (а) и композита родий–хитозан (б) (с/без использованием УЗО исходного цеолита).

Предварительная обработка ультразвуком цеолита влияет на интенсивность ИКДО-спектров на поверхности отработанных катализаторов, приготовленных по разным методикам (рис. 4). В случае традиционной пропитки водным раствором хлорида родия предварительная УЗО цеолита способствует росту интенсивности спектральных полос от связей С–Н в области 2800–2970  $\text{см}^{-1}$ , относящихся к алкильным группам  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_3$ ) и уменьшению интенсивности полос в области 3100–3200  $\text{см}^{-1}$ , относящихся к конденсированной ароматике. В случае использования хитозана для диспергирования родия, наоборот, предварительная УЗО цеолита способствует росту интенсивности полос от конденсированной ароматики. Таким образом, УЗО способствует уменьшению ароматических отложений на поверхности отработанных катализаторов с нанесением родия методом традиционной пропитки (образец 4\*), однако приводит к росту конденсированной ароматики на катализаторах с использованием хитозана для диспергирования родия (образец 5\*).

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Способ введения родия в цеолитную матрицу, а также предварительная ультразвуковая обработ-

ка цеолита оказывают влияние как на конверсию ДМЭ, так и на распределение продуктов реакции. Использование хитозана в качестве среды для диспергирования родия является предпочтительным по сравнению с традиционной пропиткой из водного раствора соли родия и нанесением родия в ротационном испарителе. Однако при использовании хитозана предварительная УЗО цеолита приводит к падению его активности и, соответственно, падению выхода целевых продуктов реакции (этилена и пропилена), что связано с ростом образования продуктов уплотнения.

По данным ИКСДО предварительная обработка цеолита ультразвуком способствует уменьшению ароматических отложений в случае использования традиционной пропитки цеолита водным раствором хлорида родия и повышению ароматических отложений – в случае использования хитозана для диспергирования родия.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии ИНХС РАН».

Авторы выражают искреннюю благодарность д.х.н., проф. Г.Н. Бондаренко (ИНХС РАН) за проведение исследований методом высокотемпературной ИК-спектроскопии диффузного отражения *in situ* и помощь в обсуждении результатов.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Багова Татьяна Игоревна, с.н.с. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9253-8523>

Обухова Татьяна Константиновна, м.н.с. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6155-5507>

Стащенко Антон Николаевич, м.н.с. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8748-8736>

Колесникова Екатерина Евгеньевна, н.с. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8762-8025>

Колесниченко Наталия Васильевна, гл.н.с., проф. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2534-2624>

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горяинова Т.И., Бирюкова Е.Н., Колесниченко Н.В., Хаджиев С.Н. Изучение магнийсодержащих цеолитных катализаторов синтеза низших олефинов из диметилового эфира // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 3. С. 181–185 [Goryainova T.I., Biryukova E.N., Kolesnichenko N.V., Khadzhiev S.N. Study of magnesium-containing zeolite catalysts for the synthesis of lower olefins from dimethyl ether // Petrol. Chemistry. 2011. V. 51. P. 169–173. <https://doi.org/10.1134/S096554411101004X>].
2. Хаджиев С.Н., Колесниченко Н.В., Хиврич Е.Н., Колесникова Е.Е., Багова Т.И. Стабильность цеолитного катализатора La–Zr–HZSM-5/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> конверсии диметилового эфира в низшие олефины // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 4. С. 259–266. <https://doi.org/10.7868/S0028242113040072> [Khadzhiev S.N., Kolesnichenko N.V., Khivrich E.N., Kolesnikova E.E., Batova T.I. Stability of La–Zr–HZSM-5/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeolite catalysts in the conversion of dimethyl ether to lower olefins // Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. P. 225–232. <https://doi.org/10.1134/S0965544113040075>].
3. Хаджиев С.Н., Колесниченко Н.В., Ежова Н.Н. Получение низших олефинов из природного газа через метанол и его производные (обзор) // Нефтехимия. 2008. Т. 48. № 5. С. 323–333 [Khadzhiev S.N., Kolesnichenko N.V., Ezhova N.N. Manufacturing of lower olefins from natural gas through methanol and its derivatives (review) // Petrol. Chemistry. 2008. V. 48. P. 325–334. <https://doi.org/10.1134/S0965544108050010>].
4. Jeong J.W., Ahn C.I., Lee D.H., Um S.H., Bae J.W. Effects of Cu–ZnO content on reaction rate for direct synthesis of DME from syngas with bifunctional Cu–ZnO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Catal. Lett. 2013. V. 143. P. 666–672. <https://doi.org/10.1007/s10562-013-1022-6>
5. Brown D., Bhatt B., Hsiung T.H., Lewnard J.J., Waller F.J. Novel technology for the synthesis of dimethyl ether from syngas // Catal. Today. 1991. V. 8. I. 3. P. 279–304. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80055-E](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80055-E)
6. Chikamatsu N., Honda K., Okita A., Takahashi J., Oyama K., Nakamura M. Dominant technology for the propylene production (DTP) process. 7th Asian DME Conference. 2011.
7. Колесниченко Н.В., Яшина О.В., Маркова Н.А., Бирюкова Е.Н., Горяинова Т.И., Кулумбегов Р.В., Хаджиев С.Н., Китаев Л.Е., Ющенко В.В. Конверсия диметилового эфира в олефины C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> на цеолитных катализаторах // Нефтехимия. 2009. Т. 49. № 1. С. 45–49 [Kolesnichenko N.V., Yashina O.V., Markova N.A., Biryukova E.N., Goryainova T.I., Kulumbegov R.V., Khadzhiev S.N., Kitaev L.E., Yushchenko V.V. Conversion of dimethyl ether into C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> olefins on zeolite catalysts // Petrol. Chemistry. 2009. V. 49. P. 42–46. <https://doi.org/10.1134/S0965544109010083>].
8. Omata K., Yamazaki Y., Watanabe Y., Kodama K., Yamada M. Artificial neural network (ANN)-aided optimization of ZSM-5 catalyst for the dimethyl ether to olefin (DTO) reaction from neat dimethyl ether (DME) // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. V. 48. P. 6256–6261. <https://doi.org/10.1021/ie801757p>
9. Zhao T.-S., Takemoto T., Tsubaki N. Direct synthesis of propylene and light olefins from dimethyl ether catalyzed by modified H-ZSM-5 // Catal. Commun. 2006. V. 7. P. 647–650. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2005.11.009>
10. Jian-ming M., Zhang Q., Xie H., Pan J., Tan Y., Han Y. Effects of reaction atmosphere on dimethyl ether conversion to propylene process over Ca–ZSM-5 // J. Fuel Chem. Technol. 2011. V. 39. P. 42–46. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(11\)60008-X](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(11)60008-X)



11. *Stoker M.* Methanol-to-hydrocarbons: catalytic materials and their behavior // *Microporous and Mesoporous Materials* 1999. V. 29. № 1–2. P. 3–48. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00319-9](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00319-9)
12. *Bakarea I.A., Oki M., Sanhooba M.A., Miyakeb K., Hirotab Y., Yamania Z.H., Nishiyama N.* Dimethyl ether-to-olefins over aluminum rich ZSM-5: the role of Ca and La as modifiers // *Fuel*. 2018. V. 211. P. 18–26. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.08.117>
13. *Колесниченко Н.В., Горяинова Т.И., Бирюкова Е.Н., Яшина О.В., Хаджиев С.Н.* Синтез низших олефинов из диметилового эфира в присутствии цеолитных катализаторов, модифицированных соединениями родия // *Нефтехимия*. 2011. Т. 51. № 1. С. 1–7 [*Kolesnichenko N.V., Goryainova T.I., Biryukova E.N., Yashina O.V., Khadzhiev S.N.* Synthesis of lower olefins from dimethyl ether in the presence of zeolite catalysts modified with rhodium compounds // *Petrol. Chemistry*. 2011. V. 51. № 1. P. 55–60. <https://doi.org/10.1134/S0965544111010105>].
14. *Prozorova G.F., Pozdnyakov A.S., Kuznetsova N.P., Korzhova S.A., Emel'yanov A.I., Ermakova T.G., Fadeeva T.V.* Green synthesis of water-soluble nontoxic polymeric nanocomposites containing silver nanoparticles // *Int. J. Nanomedicine*. 2014. V. 9. P. 1883–1889. <https://doi.org/10.2147/IJN.S57865>
15. *Tadjarodi A., Dehghani M., Imani M.* Green synthesis and characterization of palladium nanoparticles supported on zeolite Y by sonochemical method, powerful and efficient catalyst for Suzuki-Miyaura coupling of aryl halides with phenylboronic acid // *Appl. Organomet. Chem*. 2018. V. 32. № 12. P. 4594–4596. <https://doi.org/10.1002/aoc.4594>
16. *Новоторцев В.М., Козлов В.В., Королев Ю.М., Карпачева Г.П., Кожитов Л.В.* Образование наночастиц нового метастабильного соединения меди в гетерогенной системе гидрат ацетата меди/полиакрилонитрил // *Журнал неорганической химии*. 2008. Т. 53. № 7. С. 1087–1089 [*Novotortsev V.M., Kozlov V.V., Korolev Yu.M., Karpacheva G.P., Kozhitov L.V.* Formation of nanoparticles of a new metastable copper compound in the copper acetate hydrate/poly(acrylonitrile) heterogeneous system // *Russ. J. of Inorganic Chemistry*. 2008. V. 53. № 7. P. 1006–1008. <https://doi.org/10.1134/S003602360807005X>].
17. *Помогайло А.Д.* Полимерные иммобилизованные металло-комплексные катализаторы. М.: Наука, 1988. 303 с.
18. *Прозорова Г.Ф., Поздняков А.С., Емельянов А.И., Коржова С.А., Ермакова Т.Г., Трофимов Б.А.* Водорастворимые наноконкомпозиты серебра с сополимером 1-винил-1,2,4-триазола // *Доклады Академии Наук*. 2013. Т. 449. № 2. С. 172–173. <https://doi.org/10.7868/S0869565213080136> [*Prozorova G.F., Pozdnyakov A.S., Emel'yanov A.I., Korzhova S.A., Ermakova T.G., Trofimov B.A.* Water-soluble silver nanocomposites with 1-vinyl-1,2,4-triazole copolymer // *Dokl. Chem*. 2013. V. 449. P. 87–88. <https://doi.org/10.1134/S0012500813030051>].
19. *Колесниченко Н.В., Колесникова Е.Е., Обухова Т.К., Бондаренко Г.Н.* Композиты родий\*хитозан, нанесенные на Mg-HZSM-5, в конверсии диметилового эфира в низшие олефины // *Нефтехимия*. 2018. Т. 58. № 6. С. 665–671. <https://doi.org/10.1134/S0028242118060059> [*Kolesnichenko N.V., Kolesnikova E.E., Obukhova T.K., Bondarenko G.N.* Rhodium-chitosan composites supported on magnesium-HZSM-5 in the conversion of dimethyl ether to lower olefins // *Petrol. Chemistry*. 2018. V. 58. № 12. P. 1013–1018. <https://doi.org/10.1134/S0965544118120058>].
20. *Батова Т.И., Обухова Т.К., Колесниченко Н.В., Николаев С.А.* Влияние ультразвуковой обработки на физико-химические и каталитические свойства катализатора Rh\*хитозан/НЦВМ в конверсии диметилового эфира в низшие олефины // *Нефтехимия*. 2019. Т. 59. № 5. С. 569–574. <https://doi.org/10.1134/S0028242119050034> [*Batova T.I., Obukhova T.K., Kolesnichenko N.V., Nikolaev S.A.* Effect of ultrasonic treatment on the physicochemical and catalytic properties of rhodium-chitosan/HTsVM catalysts in dimethyl ether conversion to lower olefins // *Petrol. Chemistry*. 2019. V. 59. № 9. P. 1017–1022. <https://doi.org/10.1134/S0965544119090032>].
21. *Слинкин А.А.* Структура и каталитические свойства гетерогенных катализаторов // *Итоги науки и техники. Серия «Физическая химия. Кинетика»* М : ВИНТИ. 1971. С. 104.
22. *Колесникова Е.Е., Обухова Т.К., Колесниченко Н.В., Бондаренко Г.Н., Арапова О.В., Хаджиев С.Н.* Особенности модифицирования цеолитного катализатора конверсии диметилового эфира в олефины соединениями Mg при ультразвуковой обработке // *Нефтехимия*. 2018. Т. 58. № 5. С. 573–579. <https://doi.org/10.1134/S0028242118050209> [*Kolesnikova E.E., Obukhova T.K., Kolesnichenko N.V., Bondarenko G.N., Arapova O.V., Khadzhiev S.N.* Ultrasound-assisted modification of zeolite catalyst for dimethyl ether conversion to olefins with magnesium compounds // *Petrol. Chemistry*. 2018. V. 58. № 10. P. 863–868. <https://doi.org/10.1134/S0965544118100201>].
23. *Колесниченко Н.В., Яшина О.В., Ежова Н.Н., Бондаренко Г.Н., Хаджиев С.Н.* Нанодисперсные суспензии цеолитов - катализаторы конверсии диме-

- тилового эфира в олефины // Журнал физической химии. 2018. Т. 92. № 1. С. 115–121. <https://doi.org/10.7868/S0044453718010120> [Kolesnichenko N.V., Yashina O.V., Ezhova N.N., Bondarenko G.N., Khadzhiyev S.N. Nanodispersed suspensions of zeolite catalysts for converting dimethyl ether into olefins // Russ. J. Phys. Chem. 2018. V. 92. P. 118–123. <https://doi.org/10.1134/S0036024418010120>].
24. Belaya L.A., Doronin V.P., Sorokina T.P. Ultrasound application at different stages of preparation of the cracking catalyst // Catalysis in Industry. 2009. V. 1. № 3. P. 237–242. <https://doi.org/10.1134/S207005040903012X>].
25. Колесниченко Н.В., Ежова Н.Н., Яшина О.В. Формирование наночастиц цеолита типа MFI и суспензий на его основе // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 6. С. 607–611. <https://doi.org/10.7868/S0028242116060113> [Kolesnichenko N.V., Ezhova N.N., Yashina O.V. Formation of MFI-type zeolite nanoparticles and zeolite-based suspensions // Petrol. Chemistry. 2016. V. 56. № 9. P. 827–831. <https://doi.org/10.1134/S0965544116090115>].
26. Luo M., Zang H., Hu B., Wang B., Mao G. Evolution of confined species and their effects on catalyst deactivation and olefin selectivity in SAPO-34 catalyzed MTO process // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 17651–17658. <https://doi.org/10.1039/C5RA22424A>
27. Barbier J., Churin E., Marecot P., Menezo J.C. Deactivation by coking of platinum/alumina catalysts. effects of operating temperature and pressure // Applied Catalysis. 1988. V. 36. P. 277–285. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)80121-9](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)80121-9)
28. Колесниченко Н.В., Коннов С.В., Павлов В.С., Яшина О.В., Ежова Н.Н., Хаджиев С.Н. Конверсия диметилового эфира в олефины в slurry-реакторе: влияние размера частиц, текстурных и кислотных свойств цеолитов типа MFI // Наногетерогенный катализ. 2017. Т. 2. № 1. С. 29–37. <https://doi.org/10.1134/S2414215817010051> [Kolesnichenko N.V., Konnov S.V., Pavlov V.S., Yashina O.V., Ezhova N.N., Khadzhiyev S.N. Dimethyl ether to olefins conversion in a slurry reactor: effects of the size of particles and the textural and acidic properties of the MFI-type zeolite // Pet. Chem. 2017. V. 57. P. 576–583. <https://doi.org/10.1134/S0965544117070052>].