

## ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА ПРЕВРАЩЕНИЯ ОКСИГЕНАТОВ В НИЗШИЕ ОЛЕФИНЫ НА НАНОРАЗМЕРНЫХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2022 г. Т. К. Обухова<sup>1</sup>, Т. И. Батова<sup>1,\*</sup>, Е. Е. Колесникова<sup>1</sup>, А. А. Панин<sup>1</sup>,  
О. В. Арапова<sup>1</sup>, К. Б. Голубев<sup>1</sup>, Н. В. Колесниченко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119911 Россия

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

Поступила в редакцию 28 июля 2022 г.

После доработки 6 ноября 2022 г.

Принята к публикации 1 декабря 2022 г.

В реакции получения низших олефинов из диметилового эфира наноразмерный цеолитный катализатор, модифицированный лантаном и цирконием, обладает меньшей активностью и селективностью, чем магнийсодержащий цеолитный катализатор. Это связано с большей долей сильных кислотных центров на La–Zr/HZSM-5, что способствует протеканию вторичных реакций и приводит к уменьшению селективности по низшим олефинам. Кроме того, расхождение в каталитических свойствах образцов можно объяснить различным содержанием метанола, который образуется в ходе реакции; на La–Zr/HZSM-5 метанола значительно больше, чем на Mg/HZSM-5. Для понимания роли метанола в синтезе низших олефинов из диметилового эфира проведена оценка относительной активности бренстедовских кислотных центров на поверхности катализаторов в конверсии метанола и диметилового эфира методом инфракрасной спектроскопии диффузного отражения *in situ*. Показано, что процесс превращения как диметилового эфира, так и метанола при повышенных температурах (выше 260°C) идет по оксоний-илидному механизму; однако, существуют различия в образовании первичных интермедиатов: формальдегида из метанола и кетена из диметилового эфира.

**Ключевые слова:** наноразмерные цеолитные катализаторы, диметиловый эфир, метанол, низшие олефины, особенности механизма

**DOI:** 10.31857/S002824212206020X, **EDN:** NRUWJF

Каталитическое превращение метанола в олефины (МТО – methanol to olefins process) за последние годы привлекает особое внимание, так как этот процесс является альтернативным способом производства этилена и пропилена [1–4]. Процесс МТО обеспечивает глубокую конверсию синтез-газа и позволяет получать этилен и/или пропилен с выходами на уровне 70–90% [1]. Технология получения метанола из метана через дорогостоящее производство синтез-газа выгодна только в очень крупных масштабах. В последние годы диметиловый эфир (ДМЭ) рассматривают как один из возможных ключевых агентов в превращении ненефтяного сырья в ценные химические продукты [5–9]. По-

лучение олефинов через стадию прямой конверсии синтез-газа в ДМЭ имеет ряд преимуществ по сравнению с метанольными методами, поскольку более благоприятная термодинамика позволяет вести синтез ДМЭ при более низком давлении, чем синтез метанола, и достигать более глубокой конверсии CO/H<sub>2</sub> за проход [10]. Синтез низших олефинов из оксигенатов (ДМЭ или метанол) обычно проводят на цеолитных катализаторах. Несмотря на их широкое использование в различных процессах, они не обладают достаточно высокой активностью и подвержены дезактивации вследствие коксообразования и спеканию активных модификаторов, в основном, из-за диффузионных ограничений.

Было предпринято много усилий для преодоления внутренних ограничений традиционных цеолитов, в частности, путем использования наноразмерных цеолитов, которые в последнее время привлекают большое внимание исследователей [11–13]. Наноразмерные цеолиты обладают высокой каталитической активностью и адсорбционной способностью, благодаря более высокой степени доступности микропор, что обеспечивает снижение внутридиффузионного торможения реакции. Использование наноразмерных цеолитов дает возможность получения высокоэффективных катализаторов с высокой дисперсностью металла-модификатора по всему объему катализатора.

Контроль селективности продуктов, несомненно, представляет как практический, так и теоретический интерес, и является одним из ключевых вопросов химии МТО [14–17]. Промежуточным продуктом процесса МТО является диметиловый эфир, который более реакционноспособен в синтезе олефинов [18]. С другой стороны, при превращении ДМЭ в низшие олефины образуется метанол, и от его содержания зависит селективность по низшим олефинам.

В настоящей работе исследованы особенности механизма превращения метанола по сравнению с превращением ДМЭ на наноразмерных цеолитных катализаторах на основе ZSM-5 в зависимости от модификатора и ультразвуковой обработки с использованием метода ИК-спектроскопии диффузного отражения (ИКСДО) *in situ*.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Приготовление катализаторов

Цеолитные катализаторы готовили на основе цеолита высокомодульного (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 (HZSM-5) получали прокаливанием порошка цеолита  $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$  при  $500^\circ\text{C}$  в течение 4 ч на воздухе. Модифицирование осуществляли соединениями магния, лантана с цирконием и родия. Эти активные элементы были определены как наиболее перспективные для создания промышленных катализаторов [19].

С целью получения наноразмерного цеолита была проведена его предварительная ультразвуковая обработка (УЗО) [20], которую осуществляли в ультразвуковой ванне Elmasonic P30H с частотой 80 кГц и мощностью 130 Вт в течение 1 ч.

Модифицирование цеолита магнием, лантаном и цирконием осуществляли методом безостаточной пропитки водным раствором соли соответствующего металла при комнатной температуре с последующей сушкой и прокаливанием при  $500^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. Содержание в готовом катализаторе Mg – 1 мас. %, La – 0.1 мас. %, Zr – 0.4 мас. %.

Родий в состав модифицированных (Mg, La–Zr) цеолитных катализаторов вводили из предварительно подготовленного композита (суспензии из растворенного в воде хитозана и водного раствора  $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ). Для приготовления композита Rh-хитозан использовали гидрохлорид хитозана (производство «Биопрогресс», г. Москва) с молекулярной массой  $10^4$  Да. Содержание Rh в готовом катализаторе 0.1 мас. %.

### Физико-химические методы исследования

Исследование текстурных характеристик образцов (удельной площади поверхности, суммарного объема пор и распределения пор по размерам) осуществляли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции молекулярного азота на установке ASAP-2010 фирмы Micromeritics. Предварительно все образцы были вакуумированы при температуре  $350^\circ\text{C}$  до  $4 \times 10^{-1}$  Па. Адсорбцию  $\text{N}_2$  проводили при температуре 77 К.

Кислотные свойства полученных образцов исследовали методом термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД) на универсальном сорбционном газовом анализаторе УСГА-101 фирмы Унисит. Навеску образца (~0.1 г в виде фракции 0.25–0.50 мм) помещали в кварцевый реактор, нагревали в токе гелия до температуры  $250^\circ\text{C}$  со скоростью нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  и прокаливали при этой температуре в течение 1 ч, после чего охлаждали до  $60^\circ\text{C}$ . Насыщение цеолитов аммиаком проводили в токе осушенной смеси  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  (1:1) в течение 15 мин. Для удаления физически адсорбированного аммиака образец выдерживали при  $100^\circ\text{C}$  в токе сухого гелия в течение 1 ч. Затем образец охлаждали до  $60^\circ\text{C}$  в токе осушенного гелия (скорость по-

дачи 30 мл/мин), после чего осуществляли линейный подъем температуры в реакторе до 800°C (со скоростью 8 град/мин).

Для исследования структурных особенностей кислотных центров цеолитных катализаторов на основе ZSM-5 использовано сочетание экспериментальных и теоретических методов колебательной спектроскопии. ИК-спектры регистрировали методом ИК-спектрокопии диффузного отражения (ИКСДО) *in situ*, позволяющим проводить регистрацию спектра в токе инертного газа или ДМЭ (MeOH) в температурном интервале 20–500°C в непрерывном режиме. Для интерпретации экспериментальных ИК-спектров квантово-химическими расчетами были получены теоретические ИК-спектры структур моделирующих различные распределение ОН-групп на поверхности цеолитной ячейки MFI-T-14. Кроме того, такой подход позволяет сопоставить полученные спектральными методами данные с результатами каталитических и других физико-химических экспериментов, полученных в данной работе. Спектры регистрировали 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 (0.4–0.63 мм) приготовленного катализатора, которую получали путем механического измельчения таблеток, спрессованных из полученного порошка.

Каталитические опыты проводили на лабораторной установке с использованием микрореактора 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 его активацию в токе N<sub>2</sub> при 450 °C в течение 1 ч. Устанавливали необходимые весовую скорость подачи ДМЭ (1.4 ч<sup>-1</sup>), температуру (320°C) и давление (~1 атм.). 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 «Кристаллюкс 4000М» с пламенно-ионизационным детектором. Размеры капиллярной колонки 27.5 м × 0.32 мм × 10 мкм, в качестве адсорбента использовали неполярную фазу CP-PoraPLOT Q, которая оказалась достаточно эффективной для выделения основных групп продуктов реакции (ДМЭ, CH<sub>3</sub>OH, углеводороды C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>). Анализ проводили в режиме термопрограммирования (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 по углеродсодержащим продуктам.

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

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

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

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ параметров пористой структуры образцов (табл. 1) показывает, что предварительная УЗО цеолита и природа модификатора практически не влияют на площадь внешней поверхности и объем мезопор полученных катализаторов.

Результаты температурно-программируемой десорбции аммиака для образцов цеолитных катализаторов приведены в табл. 2. Для удобства рассмотрения и обсуждения экспериментальных данных количество десорбированного аммиака до 350°C относят к слабым и средним (I) кислотным

**Таблица 1.** Характеристики пористой структуры цеолитных катализаторов

| Катализатор           | ВЕТ, м <sup>2</sup> /г | $V_{\text{общ}}$ , см <sup>3</sup> /г | $V_{\text{микро}}$ , см <sup>3</sup> /г | $V_{\text{мезо}}$ , см <sup>3</sup> /г |
|-----------------------|------------------------|---------------------------------------|---|--|
| Mg/HZSM-5             | 323                    | 0.20                                  | 0.11                                    | 0.09                                   |
| Mg/HZSM-5 (УЗО)       | 335                    | 0.20                                  | 0.11                                    | 0.09                                   |
| Mg/Rh/HZSM-5 (УЗО)    | 331                    | 0.20                                  | 0.11                                    | 0.09                                   |
| La-Zr/HZSM-5          | 319                    | 0.20                                  | 0.11                                    | 0.09                                   |
| La-Zr/HZSM-5 (УЗО)    | 328                    | 0.20                                  | 0.11                                    | 0.09                                   |
| La-Zr/Rh/HZSM-5 (УЗО) | 333                    | 0.20                                  | 0.11                                    | 0.09                                   |

**Таблица 2.** Распределение количества десорбированного аммиака по температурам

| Катализатор           | ТПД аммиака                |                             |       | I/II |
|-----------------------|----------------------------|-----------------------------|-------|------|
|                       | кислотный центр I (<350°C) | кислотный центр II (>350°C) | всего |      |
| Mg/HZSM-5             | 715                        | 375                         | 1090  | 1.9  |
| Mg/HZSM-5 (УЗО)       | 727                        | 306                         | 1033  | 2.4  |
| Mg/Rh/HZSM-5 (УЗО)    | 727                        | 286                         | 1013  | 2.5  |
| La-Zr/HZSM-5          | 706                        | 335                         | 1041  | 2.1  |
| La-Zr/HZSM-5 (УЗО)    | 731                        | 337                         | 1068  | 2.2  |
| La-Zr/Rh/HZSM-5 (УЗО) | 683                        | 287                         | 970   | 2.4  |

**Таблица 3.** Состав кислотных центров на поверхности цеолитных катализаторов при температуре 320°C

| Катализатор           | Содержание БКЦ, %               |   |                                  |  |
|-----------------------|---------------------------------|---|----------------------------------|--|
|                       | слабые (3721 см <sup>-1</sup> ) | средн. силы (3661–3644 см <sup>-1</sup> ) | сильные (3594 см <sup>-1</sup> ) | супер-сильные (3245 см <sup>-1</sup> ) |
| Mg/HZSM-5             | 36.3                            | 20.9                                      | 35.6                             | 7.2                                    |
| Mg/HZSM-5 (УЗО)       | 27.2                            | 36.0                                      | 29.4                             | 7.4                                    |
| Mg/Rh/HZSM-5 (УЗО)    | 31.1                            | 29.1                                      | 30.2                             | 9.6                                    |
| La-Zr/HZSM-5          | 32.5                            | 13.0                                      | 48.8                             | 5.7                                    |
| La-Zr/HZSM-5 (УЗО)    | 24.8                            | 13.8                                      | 55.5                             | 6.0                                    |
| La-Zr/Rh/HZSM-5 (УЗО) | 22.6                            | 13.9                                      | 54.4                             | 9.2                                    |

центрам, а выше 350°C – к сильным центрам (II). Анализ кислотных свойств исследуемых катализаторов показывает, что как в случае катализатора Mg/HZSM-5, так и в случае La-Zr/HZSM-5 предварительная УЗО цеолита и нанесение родия приводит к увеличению соотношения I/II, т.е. наблюдается преимущественное содержание кислотных центров средней силы.

Состав брэнстедовских кислотных центров (БКЦ) на поверхности катализаторов исследован методом ИКСДО (рис. 1). Расчет состава БКЦ раз-

ной силы проводили для спектров, зарегистрированных при температуре 320°C, приведенных к одинаковому базовым линиям и отнормированных по полосе 1870 см<sup>-1</sup>, являющейся полосой внутреннего стандарта. Результаты расчета представлены в табл. 3.

По данным ИКСДО, в спектрах всех образцов наблюдаются четыре полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям гидроксильных групп (-ОН) кислотных центров разной силы: полоса с частотой колебаний 3594 см<sup>-1</sup>, относящаяся-

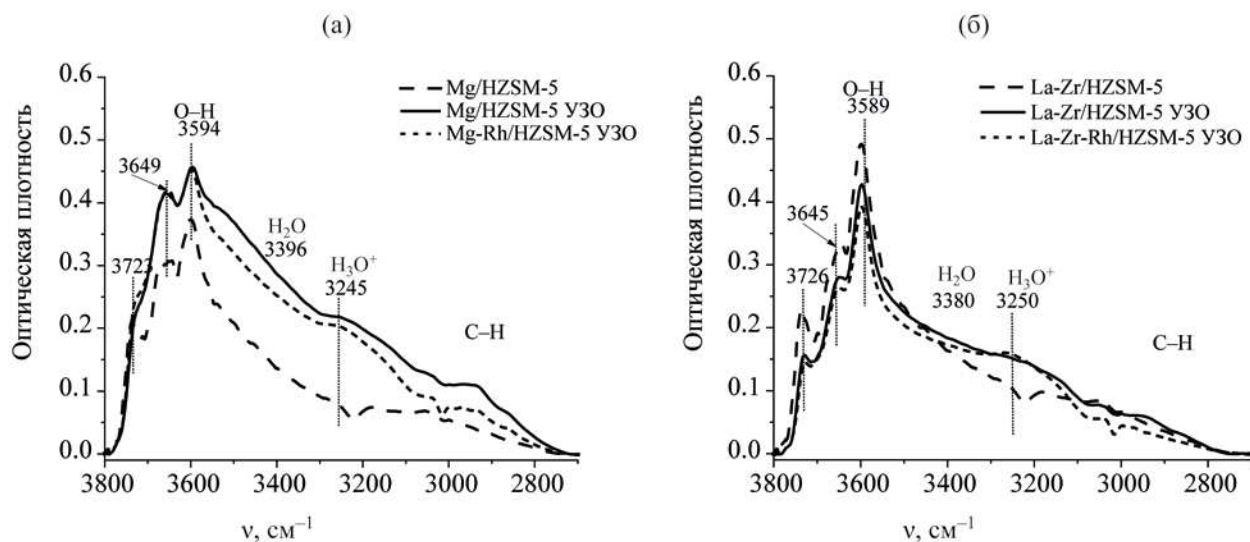


Рис. 1. ИКДО-спектры образцов цеолитов, модифицированных Mg (а) и La-Zr (б), в диапазоне 3800–2700  $\text{cm}^{-1}$ , зарегистрированные при температуре 320°C в токе аргона.

ся к сильным БКЦ с концевой кислотной группой Al–OH(H) или с мостиковыми гидроксильными группам Al–O(H)–Si, полоса с частотой 3649  $\text{cm}^{-1}$ , относящаяся к БКЦ средней силы, которые представляют собой ассоциированные друг с другом группы Al–OH $\cdots$ HO–Si, и полоса с частотой колебаний 3721  $\text{cm}^{-1}$ , принадлежащая слабым центрам с изолированной связью Al–OH, обладающим амфотерными свойствами. По соотношению OH-групп, входящих в состав БКЦ, образцы цеолитов значительно отличаются. В спектрах образцов цеолита зафиксирована полоса поглощения 3245  $\text{cm}^{-1}$ , относящаяся к валентным колебаниям OH-группы катиона гидроксония ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) [21].

После УЗО и дополнительного нанесения родия для Mg-содержащего образца концентрация слабых и сильных БКЦ уменьшается, а БКЦ средней силы значительно возрастают. Для образца La-Zr-HZSM-5 после УЗО и нанесения родия количество БКЦ средней силы не меняется, но наблюдается уменьшение слабых и увеличение сильных БКЦ. В обоих случаях УЗО катализаторов не оказывает влияния на суперсильные центры ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), а модифицирование родием приводит к увеличению их содержания.

Следует отметить, что на образцах, модифицированных La и Zr, доля сильных БКЦ выше, чем на магниевых катализаторах.

Сравнительное исследование каталитических свойств образцов катализаторов (табл. 4) показало, что предварительная обработка цеолита ультразвуком и введение родия приводят к повышению конверсии ДМЭ. При этом отношение «этилен/пропилен» меняется незначительно в обоих случаях.

Катализатор, модифицированный магнием, проявляет большую активность в превращении ДМЭ (при селективности по  $\text{C}_2\text{--C}_4$  не ниже 60 мас. %), чем катализатор La-Zr/HZSM-5. Это скорее всего связано с тем, что La-Zr/HZSM-5 обладает большей долей сильных кислотных центров, что способствует протеканию вторичных реакций и приводит к уменьшению селективности по низшим олефинам и в конечном счете к большему образованию продуктов уплотнения. Кроме того, расхождение в каталитических свойствах образцов, модифицированных Mg и La-Zr, можно объяснить различным содержанием метанола, который образуется в ходе реакции.

Для понимания роли метанола в синтезе низших олефинов приведена оценка относительной активности брендовских кислотных центров на поверхности цеолитных катализаторов в процессах превращения метанола при различных температурах. Для исследования был выбран наиболее активный и селективный катализатор Mg/HZSM-5 (УЗО).

Таблица 4. Конверсия ДМЭ на цеолитных катализаторах

| Катализатор          | $K_{\text{ДМЭ}}, \%$ | Селективность по УВ, мас. % |                  | $C_2=C_3=C$ | MeOH*, мас. % |
|----------------------|----------------------|-----------------------------|------------------|-------------|---------------|
|                      |                      | $\Sigma C_2-C_4$            | алканы $C_1-C_6$ |             |               |
| Mg/HZSM-5            | 80.6                 | 60.7                        | 39.3             | 1.6         | 12.4          |
| Mg/HZSM-5(Y3O)       | 85.9                 | 64.9                        | 35.1             | 1.4         | 12.5          |
| Mg/Rh/HZSM-5(Y3O)    | 89.1                 | 56.6                        | 43.4             | 1.7         | 15.4          |
| La-Zr/HZSM-5         | 72.0                 | 58.1                        | 41.9             | 1.2         | 20.5          |
| La-Zr/HZSM-5(Y3O)    | 75.3                 | 54.0                        | 46.0             | 1.1         | 18.6          |
| La-Zr/Rh/HZSM-5(Y3O) | 79.8                 | 51.7                        | 48.3             | 1.1         | 22.4          |

Примечание: условия:  $T = 320^\circ\text{C}$ ,  $P = 0.1$  МПа,  $W_{\text{ДМЭ}} = 1.4$  ч<sup>-1</sup>, исходная смесь: 10% ДМЭ + N<sub>2</sub>. Данные приведены за 4 ч работы катализатора. \* – селективность на 100% по углеродсодержащим продуктам.

Стационарный поток паров метанола с аргонном пропускали через образец цеолита Mg/HZSM-5 (У3О), предварительно прокаленного при 400°C, затем опускали температуру до 140°C и после регистрации спектра постепенно поднимали ее, регистрируя спектры при температурах 260 и 320°C (рис. 2).

Метанол, сорбированный при комнатной температуре, уже при 140°C превращается в формальдегид (1710 см<sup>-1</sup>), метан (2500–2300 см<sup>-1</sup>), CO<sub>2</sub> (2349 см<sup>-1</sup>) и ДМЭ (2990, 1165 см<sup>-1</sup>). По мере повышения температуры интенсивность указанных полос, кроме полосы, относящейся к ДМЭ, падает, а при температуре выше 260°C появляются и растут

по интенсивности полосы в области 1340–1280 см<sup>-1</sup>, отнесенные к связям С–О в интермедиагах: оксониевых катионах и илидных частицах. При этом в спектрах фиксируются все полосы олефинов (этилена, пропилена, изобутилена).

При температуре выше 260°C в спектрах всех изученных катализаторов наиболее интенсивными становятся полосы 1340–1280 см<sup>-1</sup>, что указывает на то, что при высоких температурах превращение метанола идет предпочтительно по оксоний-илидному механизму. Полосы в области 1100–1000 см<sup>-1</sup>, относящиеся к метанолу в спектрах всех цеолитов сохраняются на протяжении всех температур.

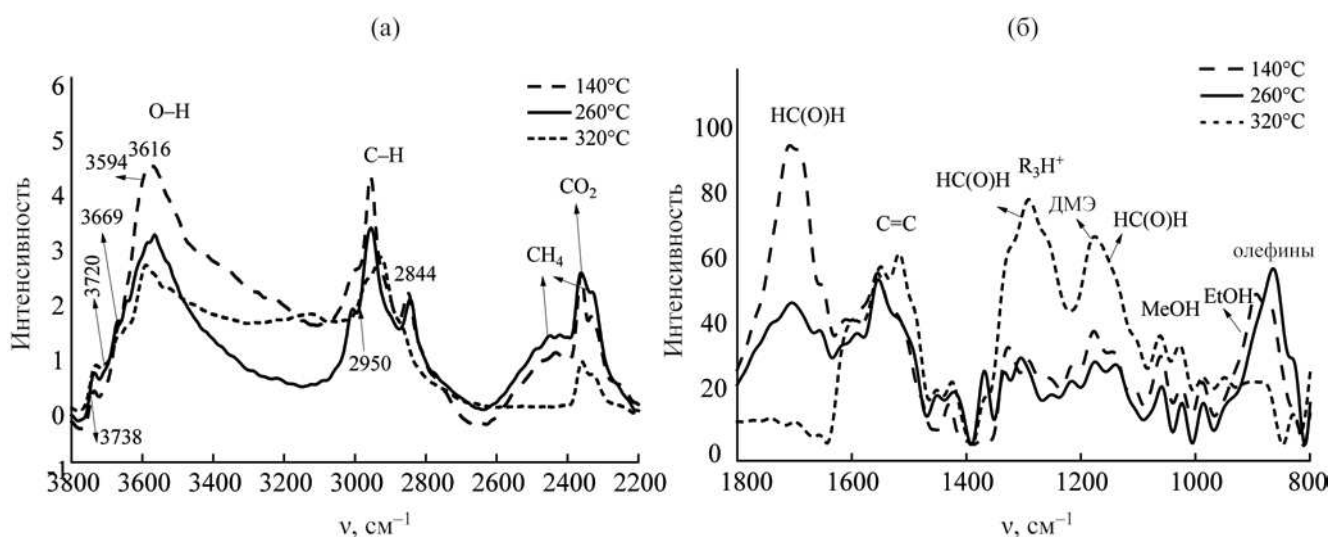
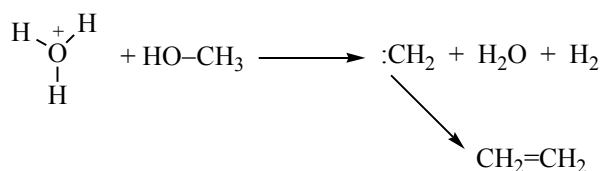


Рис. 2. Сравнение спектров Mg/ZSM-5(Y3O) в потоке паров MeOH при различных температурах: (а) – в области поглощения связей –ОН, (б) – дифференциальные спектры в длинноволновой области.



**Схема.** Взаимодействие метанола с супер-сильным центром ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ).

Как было показано ранее [21], при пропускании ДМЭ в спектре появляется полоса связи  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  в линейных молекулах ( $2070\text{--}2150\text{ см}^{-1}$ ), которая была отнесена к кетену. При повышении температуры интенсивность полосы от кетена начинает падать и при  $320^\circ\text{C}$  полностью исчезает; появляется новая полоса при  $3115\text{ см}^{-1}$ , которую относят к валентным колебаниям связей  $\text{C}-\text{H}$  в карбокатионе  $\text{CH}_3^+$ , который может начинать цепочку формирования связи  $\text{C}-\text{C}$  по оксоний-илидному механизму. Подтверждением этому является одновременное с полосой от  $\text{CH}_3^+$  появление новых полос в области  $1180\text{--}1317\text{ см}^{-1}$ , которые относятся к оксониевым катионам или илидным частицам.

Таким образом, при температуре выше  $260^\circ\text{C}$  процесс превращения как ДМЭ, так и метанола идет по оксоний-илидному механизму. Однако, существуют различия в образовании первичных интермедиатов: формальдегида из метанола и кетена из ДМЭ. При этом большую роль в превращении метанола играет супер-сильный центр ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), взаимодействие которого с метанолом приводит к образованию водорода и олефинов (см. схему), а в случае ДМЭ, как было показано в [22], способствует более эффективному его превращению в метоксигруппы, чем повышает его конверсию в низшие олефины.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00199 А.

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

Авторы выражают искреннюю благодарность д.х.н., профессору Г.Н. Бондаренко (ИНХС РАН) за

проведение исследований методом высокотемпературной ИК-спектроскопии диффузного отражения *in situ* и помощь в обсуждении результатов.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ:

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

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

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

Панин Александр Алексеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9748-3445>

Арапова Ольга Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3397-5539>

Голубев Константин Борисович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7183-7324>

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tian P., Wei Y., Ye M., Liu Z. Methanol to olefins (MTO): from fundamentals to commercialization // ACS Catalysis. 2015. V. 5. P. 1922–1938. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00007>
2. Chen W.-H., Lin B.-J., Lee H.-M., Huang M.-H. One-step synthesis of dimethyl ether from the gas mixture containing  $\text{CO}_2$  with high space velocity // Applied Energy. 2012. V. 98. P. 92–101. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.02.082>
3. Hack M., Koss U., Konig P., Rothaemel M., Holtmann H.-D. Method for producing propylene from methanol // Patent USA № 7015369. 2006.
4. 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>
5. *Olsbye U., Svelle S., Bjørgen M., Beato P., Janssens T.V., Joensen F., Bordiga S., Lillerud K.P.* Conversion of methanol to hydrocarbons: how zeolite cavity and pore size controls product selectivity // *Chem. Int. Ed. Engl.* 2012. V. 51. № 24. P. 5810–5831. <https://doi.org/10.1002/anie.201103657>
  6. *Kumar P., Thybaut J.W., Marin G.B., Svelle S., Olsbye U.* Single-event microkinetics for methanol to olefins on H-ZSM-5 // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. P. 1491–1507. <https://doi.org/10.1021/ie301542c>
  7. *Takahashi A., Xia W., Wu Q., Furukawa T., Nakamura I., Shimada H., Fujitani T.* Difference between the mechanisms of propylene production from methanol and ethanol over ZSM-5 catalysts // *Appl. Catal. A: General.* 2013. V. 467. № 2 P. 380–385. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.07.064>
  8. *Бирюкова Е.Н., Горяинова Т.И., Кулумбегов Р.В., Колесниченко Н.В., Хаджиев С.Н.* Конверсия диметилового эфира в низшие олефины на цеолитном катализаторе La–Zr–HZSM-5/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Нефтехимия.* 2011. Т. 51. № 1. С. 50–55 [*Biryukova E.N., Goryainova T.I., Kulumbegov R.V., Kolesnichenko N.V., Khadzhiyev S.N.* Conversion of dimethyl ether into lower olefins on a La–Zr–HZSM-5/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeolite catalyst // *Petrol. Chemistry.* 2011. V. 51. № 1. P. 49–54. <https://doi.org/10.1134/S0965544111010026>].
  9. *Хаджиев С.Н., Колесниченко Н.В., Хиврич Е.Н., Колесникова Е.Е., Батова 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>].
  10. *Cai G., Liu Z., Shi R., He Ch., Yang L., Sun Ch., Chang Y.* Light alkenes from syngas via dimethyl ether // *Appl. Catalysis A: General.* 1995. V. 125. P. 29–38. [https://doi.org/10.1016/0926-860x\(94\)00291-6](https://doi.org/10.1016/0926-860x(94)00291-6)
  11. *Khanmohammadi M., Amani Sh., Garmarudi A. Bagheri., Niaei A.* Methanol-to-propylene process: Perspective of the most important catalysts and their behavior // *Chinese J. of Catalysis.* 2016. V. 37. P. 325–339. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)61031-2](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)61031-2)
  12. *Baghbanian S.M., Rezaei N., Tashakkorian H.* Nanozeolite clinoptilolite as a highly efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of various 2-amino-4H-chromene derivatives in aqueous media // *Green Chem.* 2013. V. 15. № 12. P. 3446–3458. <https://doi.org/10.1039/C3GC41302K>
  13. *Xu Y., Song Y., Suzuki Y., Zhang Z.-G.* Effect of superficial velocity on the coking behavior of a nanozeolite-based Mo/HZSM-5 catalyst in the non-oxidative CH<sub>4</sub> dehydroaromatization at 1073 K // *Catal. Science & Technol.* 2013. V. 3. № 10. P. 2769–2777. <https://doi.org/10.1039/C3CY00320E>
  14. *Olsbye U., Svelle S., Bjørgen M., Beato P., Janssens T.V.W., Joensen F., Bordiga S., Lillerud K.P.* Conversion of methanol to hydrocarbons: how zeolite cavity and pore size controls product selectivity // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. V. 51. I. 24. P. 5810–5831. <https://doi.org/10.1002/anie.201103657>
  15. *Olsbye U., Svelle S., Lillerud K.P., Wei Z.H., Chen Y.Y., Li J.F., Wang J.G., Fan W.B.* The formation and degradation of active species during methanol conversion over protonated zeolite catalysts // *Chem. Soc. Rev.* 2015. V. 44. I. 20. P. 7155–7176. <https://doi.org/10.1039/c5cs00304k>
  16. *Schulz H.* «Coking» of zeolites during methanol conversion: Basic reactions of the MTO-, MTP- and MTG-processes // *Catalysis Today.* 2010. V. 154. I. 3–4. P. 183–194. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.05.012>
  17. *Martinez-Espin J.S., Mortén M., Janssens T.V.W., Svelle S., Beato P., Olsbye U.* New insights into catalyst deactivation and product distribution of zeolites in the methanol-to-hydrocarbons (MTH) reaction with methanol and dimethyl ether feeds // *Catal. Sci. Technol.* 2017. V. 7. I. 13. P. 2700–2716. <https://doi.org/10.1039/c7cy00129k>
  18. *Valecillos J., Manzano H., Aguayo A.T., Bilbao J., Castano P.* Kinetic and deactivation differences among methanol, dimethyl ether and chloromethane stock for hydrocarbons // *ChemCatChem.* 2019. V. 11. P. 5444–5456. <https://doi.org/10.1002/cctc.201901204>
  19. *Хаджиев С.Н., Колесниченко Н.В., Хиврич Е.Н., Батова Т.И.* Катализаторы конверсии диметилового эфира в низшие олефины: влияние кислотности, постсинтетической обработки и содержания водяного пара и метанола в сырье // *Нефтехимия.* 2019. Т. 59. № 3. С. 304–314. <https://doi.org/10.1134/S0028242119030092> [*Khadzhiev S.N., Kolesnichenko N.V., Khivrich E.N., Batova T.I.* catalysts for dimethyl ether conversion to lower olefins: effect of acidity, postsynthesis treatment, and steam and methanol content in feedstock // *Petrol. Chemistry.* 2019. V. 59. № 4. P. 427–437. <https://doi.org/10.1134/S0965544119040091>].
  20. *Kolesnichenko N.V., Ezhova N.N., Yashina O.V.* Formation of MFI-type zeolite nanoparticles and zeolite-



- based suspensions // *Petrol. Chemistry*. 2016. V. 56. P. 827–831. <https://doi.org/10.1134/S0965544116090115>
21. *Bondarenko G.N., Rodionov A.S., Kolesnichenko N.V., Batova T.I., Khivrich E.N., Maximov A.L.* Features of the mechanism of the dimethyl ether to light olefins conversion over MgZSM-5/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Study by vibrational spectroscopy experimental and Theoretical Methods // *Catalysis Letters*. 2021. V. 151. P. 1309–1319. <https://doi.org/10.1007/s10562-020-03399-2>
22. *Колесниченко Н.В., Букина З.М., Китаев Л.Е., Курумов С.А., Пересыпкина Е.Г., Хаджиев С.Н.* Влияние спектральных и текстурных характеристик, кислотности цеолита MFI на активность катализаторов превращения метилового эфира в углеводороды // *Нефтехимия*. 2016. Т. 56. № 6. С. 590–597. <https://doi.org/10.7868/S0028242116060101> [*Kolesnichenko N.V., Bukina Z.M., Kitaev L.E., Kurumov S.A., Peresyppkina E.G., Khadzhiev S.N.* Synthesis of lower olefins from dimethyl ether in the presence of zeolite catalysts modified with rhodium compounds // *Petrol. Chemistry*. 2016. V. 56. № 9. P. 812–818. <https://doi.org/10.1134/S0965544116090103>].