УДК 544.478.01+544.478.1+661.716.2

# КОНВЕРСИЯ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА В НИЗШИЕ ОЛЕФИНЫ В СЛАРРИ-РЕАКТОРЕ: УНОС И РАЗЛОЖЕНИЕ ДИСПЕРСИОННОЙ ЖИДКОСТИ

© 2019 г. Н. Н. Ежова<sup>*a*</sup>, О. В. Яшина<sup>*a*</sup>, \*, А. Н. Сташенко<sup>*a*</sup>, Е. Н. Хиврич<sup>*a*</sup>, Н. В. Колесниченко<sup>*a*</sup>

<sup>а</sup>ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Ленинский просп., 29, Москва, 119991 Россия

\**e-mail: yashina@ips.ac.ru* Поступила в редакцию 22.02.2019 г. После доработки 22.02.2019 г. Принята к публикации 12.03.2019 г.

Исследован синтез низших олефинов  $C_2-C_4$  из диметилового эфира (ДМЭ) в трехфазной системе (сларри-реакторе) на наноразмерных цеолитах типа MFI, суспендированных в жидкостях разного химического состава (парафинах, углеводородных и силиконовых маслах, эфире многоатомного спирта). Определено, что целевая реакция может сопровождаться каталитическим разложением дисперсионной жидкости (ДЖ) и ее механическим уносом, что дестабилизирует каталитический процесс. Указанные негативные факторы можно минимизировать, если использовать в качестве дисперсионной жидкости полидиметилсилоксан (Syltherm 800), а в качестве катализатора – цеолит MFI, модифицированный магнием. Скорость каталитической деструкции этой олигомерной молекулы в присутствии Mg-MFI минимальна при температурах не выше 300°С. Синтез олефинов из ДМЭ при температуре 300°С на катализаторе Mg-MFI, суспендированном в Syltherm 800, протекает стабильно и с высокими показателями (конверсией 70–90% и селективностью по целевым продуктам 46–59%). Показано, что проведение реакции с частичным рефлюксом жидких реакционных продуктов после обезвоживания флегмы исключает потерю ДЖ в ходе каталитического процесса из-за ее механического уноса из реактора.

Ключевые слова: катализ в дисперсной фазе, катализ на цеолитах, суспензии наноразмерных цеолитов, дисперсионная жидкость, конверсия диметилового эфира, низшие олефины, сларри-реактор. DOI: 10.1134/S0453881119040038

В настоящее время на российском рынке наблюдается увеличение объема добычи природного газа, в связи с чем перед российскими химиками стоит задача разработки новых процессов глубокой переработки этого природного сырья в продукцию с высокой потребительской стоимостью [1, 2].

Сегодня на основе природного газа как в России, так и за рубежом разрабатываются принципиально новые способы получения ценных продуктов нефтехимии, большинство из которых реализуется через первичную конверсию природного сырья в синтез-газ [3, 4].

Для процессов на основе синтез-газа (таких как процесс Фишера–Тропша, синтезы метанола и диметилового эфира, синтезы высших спиртов) предлагаются принципиально новые подходы проведения химических реакций с использованием трехфазной системы – газ–жидкость–твердый катализатор (сларри-реактор) [5–10]. Эта технология позволяет избежать большей части недостатков известных процессов (многостадийности, высокого теплового эффекта, дезактивации катализаторов), а ее основными преимуществами являются простота конструкции и более низкие капитальные затраты на строительство крупномасштабных реакторов, хороший контроль температуры, превосходный тепло- и массоперенос и высокая производительность процесса [5–10]. Эффективность процессов в сларри-реакторах наиболее высока в случае использования ультрадисперсных каталитических систем, представляющих собой наноразмерные частицы твердого катализатора, взвешенные в дисперсионной жидкости (ДЖ) [11, 12].

Реакция превращения ДМЭ в  $C_2-C_4$ -олефины является ключевой в цепочке превращений природного газа через синтез-газ и диметиловый эфир в ценные продукты нефтехимии (этилен, пропилен, бутены, полимеры и др.). Как правило, этот синтез проводят в реакторах с неподвижным [13–24] или псевдоожиженным [25, 26] слоем гетерогенного катализатора с молекулярно-ситовой микро-мезопористой структурой (цеолиты типа MFI [13–17], силикоалюмофосфаты CHA [18–21] или AEI [21–23]). В условиях каталитического процесса микро-мезопористые материалы легко коксуются, и, чтобы избежать быстрой дезактивации катализатора, обычно используют субстрат диметиловый эфир (ДМЭ), сильно разбавленный инертным газом (до 10–20 об. %) [15]. Ранее [27–30] была показана эффективность проведения синтеза низших олефинов из ДМЭ в трехфазной системе с использованием ультрадисперсных суспензий катализаторов на основе цеолитов типа MFI [31, 32]. Осуществление синтеза олефинов из ДМЭ в трехфазной системе является новаторским подходом и не имеет аналогов в мировой практике.

Однако при проведении химических процессов в сларри-реакторах возникает проблема механического уноса ДЖ из реактора, поэтому такие процессы проводят при невысоких линейных скоростях и, как правило, организуют рецикл унесенной жидкости в реактор [8, 9]. В случае применения цеолитных катализаторов к проблеме механического уноса жидкой среды еще добавляется проблема ее каталитического разложения [33] (цеолиты, как известно [34–37], легко расщепляют С–С, С–Н и другие химические связи). Оба фактора негативно влияют на показатели целевого процесса, что затрудняет его практическую реализацию.

В настоящей статье приведены результаты исследования уноса и разложения дисперсионных жидкостей разного химического состава в зависимости от различных параметров при проведении синтеза низших олефинов из ДМЭ в трехфазных условиях в целях снижения влияния указанных негативных факторов на целевую реакцию.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

# Характеристика использованных катализаторов и реагентов

В работе использовали катализаторы, приготовленные на основе цеолита марки CBV 8014 ("Zeolyst International", США-Нидерланды), с мольным соотношением  $SiO_2/Al_2O_3 = 80$ . Выпускаемый в аммонийной форме промышленный образец цеолита прокаливали при 500°C в течение 2 ч для перевода его в Н-форму (катализатор H-MFI), на который затем методом пропитки наносили металл-модификатор (магний, лантан, цирконий или цинк), согласно методикам, описанным в публикациях [15, 38–40]. Содержание металла-модификатора в катализаторе определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии.

В качестве ДЖ использовали высококипящие жидкости разного химического состава, отвечающие следующим требованиям: температура кипения выше температуры синтеза, хороший растворитель для реагентов, химическая инертность по отношению к реагентам. Физико-химические характеристики использованных жидкостей приведены в табл. 1.

Скорость механического уноса ДЖ рассчитывали с использованием газодинамического моделирования потоков в программной среде Aspen Plus, а также определяли экспериментально при нагревании жидкости в отсутствие катализатора.

В исследовании использовали диметиловый эфир ("AkzoNobel N.V.", Нидерланды, мас. доля ДМЭ 99.99%), а разбавителем служил азот с чистотой 99.8% (ОАО НАК "Азот", Россия).

#### Проведение каталитического эксперимента

Полученные образцы катализаторов диспергировали в высококипящей жидкости под действием ультразвука с частотой 80 кГц и мощностью 130 Вт при температуре 25°С в течение 1 ч в ультразвуковой ванне Elmasonic P30H ("Elma", Германия). Дисперсность суспензий определяли методом динамического светорассеяния на анализаторе частиц Malvern Zetasizer NANO SZ ("Malvern Instruments", Великобритания). Размеры частиц катализатора составляли 60–100 нм.

Каталитический синтез олефинов из ДМЭ проводили в проточном сларри-реакторе автоклавного типа (объем 250 мл), снабженном входным и выходным патрубками и оборудованном механической мешалкой и термопарой (хромель/копель), при частоте оборотов мешалки 950 об/мин. Реакцию проводили при атмосферном давлении, заданной температуре (260–380°С) и постоянной массовой скорости ( $W_{\rm ДМЭ} = 0.7 \ {
m v}^{-1}$ ) в проточном режиме с барботажем диметилового эфира, разбавленного молекулярным азотом, через перемешиваемый слой приготовленной суспензии цеолитного катализатора.

При определении скорости разложения ДЖ суспензию цеолита нагревали до заданной температуры, продувая инертный газ (азот).

Эксперименты выполняли в двух режимах без возврата летучих продуктов в зону реакции (без линии охлаждения) и с их частичным возвратом (с линией охлаждения).

Газообразный продукт конверсии ДМЭ анализировали методом газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) на хроматографе Кристалл Люкс-4000 ("ООО НПФ "Мета-хром", Россия) с использованием пламенно-ионизационного детектора и капиллярной колонки (27.5 м × 0.32 мм), заполненной жидкой фазой СР-РогаРLOT-Q (толщина адсорбционного слоя 10 мкм).

Жидкие реакционные продукты анализировали на хромато-масс-спектрометре Thermo DSQ II ("Thermo Fisher Scientific", США) с неподвижной фазой Rxi-5ms на колонке  $15 \times 0.25$  м при программируемом температурном режиме  $30-260^{\circ}$ С со скоростью нагрева  $10^{\circ}$ С/мин.

		•				
Дисперсионная жидкость	Химический сост	$T_{\rm пл}$	T <sub>кип</sub>	ρ <sub>20</sub> , г/см <sup>3</sup>	η <sub>20</sub> , cCt	
	соединение	содержание, мас. %	°C			
П-2	Парафины С <sub>19</sub> -С <sub>36</sub>	100	52-65	330-490	0.88-0.92	6.2–7.3
Тяжелый газойль Нижнекамского НПЗ	Парафины + нафтены ароматические углеводороды:	14.1				
	моноциклические полициклические смолы	2.2 75.3 51	<15	320-400*	1.07	41.0**
	асфальтены	33				
Dowtherm RP	1,2,3,4-тетрагидро(1- фенилэтил)нафталин	~100	<15	332-355	1.03	30.8
Тетрабензоат пентаэритрита	Тетрабензоат пентаэритрита	~100	102	670	—	_
ПМС-1000	Полидиметилсилоксан (M = 95000)	~100	<15	>300***	0.97	1000
Syltherm 800	Полидиметилсилоксан (M = 800)	~100	<15	>350	0.94	9.8

Таблица 1. Физико-химические характеристики дисперсионных жидкостей

\* Более 67 мас. % смеси углеводородов.

\*\* При температуре 50°С.

\*\*\* При 1 мм рт. ст.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При проведении синтеза олефинов из ДМЭ на наноразмерном цеолите Mg-MFI, диспергированном в парафине П-2 или в тяжелом вакуумном газойле, которые традиционно используют в качестве дисперсионной среды в сларри-реакторах [8–12], при температуре 300°С ДЖ в значительной степени разлагались с образованием низших углеводородов (рис. 1).

При использовании в качестве дисперсионной среды масел, таких как углеводородное масло Dowtherm RP, силиконовые масла ПМС-1000 и Syltherm 800, а также сложного эфира пентаэритрирта, которые имеют более однородный химический состав (табл. 1), независимо от природы дисперсионной среды целевая реакция синтеза олефинов сопровождалась механическим уносом жидкости и ее частичным разложением. Состав продуктов разложения ДЖ показан в табл. 2.

В табл. 3 приведены результаты влияния природы дисперсионной жидкости разного химического состава на показатели процесса превращения ДМЭ в низшие олефины в сларри-реакторе. Скорость разложения силиконовых масел, особенно Syltherm 800, значительно ниже, чем углеводородного масла (Dowtherm RP) или сложного эфира пентаэритрита, и в среде Syltherm 800 были достигнуты наиболее высокие показатели конверсии ДМЭ.

Механический унос силиконового масла также меньше, чем унос углеводородных жидкостей (табл. 3). Тем не менее он довольно высок и может негативно влиять на целевой процесс. Поскольку потеря ДЖ из сларри-реактора исключает стационарное протекание целевой реакции (при этом изменяется, по меньшей мере, концентрация катализатора в суспензии), то были изучены подходы, позволяющие свести к минимуму механический унос.

Скорость уноса дисперсионной среды сильно зависит от скорости общего газового потока (V) (рис. 2). При скоростях газового потока в диапазоне 8–13 нл/ч силиконовое масло быстро уносится из реактора (со скоростью выше 10 г/ч), но при снижении значений этого показателя до ~5 нл/ч унос дисперсионной среды значительно снижается (до ~1 г/ч).

Для полного исключения потери дисперсионной среды и обеспечения стационарного реакционного режима был организован рефлюкс жидкости в реактор (с помощью дефлегматора, охлаждаемого воздухом). При такой организации технологического режима (так называемый режим полного рефлюкса) вместе с унесенной дисперсионной жидкостью в реактор возвращаются



**Рис. 1.** Содержание углеводородов в газообразном продукте разложения дисперсионной жидкости на суспендированном цеолитном катализаторе Mg-MFI при температуре 300°С. Условия: катализатор Mg-MFI, содержание катализатора в суспензии 6 мас. %, Syltherm 800,  $W_{\rm ДM9} = 0.7 \ {\rm y}^{-1}$ , концентрация ДМЭ в рабочем газе 40 об. %, газ-разбавитель N<sub>2</sub>.

продукты реакции, в том числе вода и жидкие органические продукты. Вода негативно влияет на целевую реакцию: при возвращении воды в реактор изменяется селективность, а активность катализатора быстро снижается (табл. 4). Для исключения возврата воды в зону реакции был создан режим частичного рефлюкса при помощи обогрева линии (температура линии ~100–110°C), соединяющей выход из реактора и приемник-конденсатор, расположенный выше выхода потока из реактора. Частичный рефлюкс унесенных жидких органических компонентов оказал пози-



Рис. 2. Зависимость скорости механического уноса Syltherm 800 из реактора от скорости газового потока при различных температурах, °С: ■ – 300, ▲ – 320, ● – 320, рефлюкс. Условия: катализатор Mg-MFI, содержание катализатора в суспензии 6 мас. %, Syltherm 800,  $W_{ДМЭ} = 0.7 \text{ ч}^{-1}$ , концентрация ДМЭ в рабочем газе 40 об. %, газ-разбавитель N<sub>2</sub>.

тивное влияние на целевой процесс: при этом возросла конверсия ДМЭ и селективность по низшим олефинам (особенно по пропилену) и повысилась стабильность катализатора (табл. 4). Вероятно, в условиях такого технологического режима создается эффект дополнительного перемешивания за счет увеличения турбулентности реакционной среды при вскипании части возвращаемых реакционных продуктов, вследствие чего интенсифицируются массообменные процессы.

Как отмечалось выше, при синтезе олефинов в сларри-реакторе, наряду с механическим уносом дисперсионной жидкости, происходит химическое разложение силиконового масла на цеолитных катализаторах. Поскольку этот негативный

T ( )	п						
	lind	OUNKTH	каталитического	пазложения	лиспе	псионных	жилкостеи'
I aoomina a	• 11pv	одукты	Ruituliin ieekoio	pussionennin	днене	penonnibiA	мидкостон

	Продукты каталитического разложения ДЖ				
Дисперсионная жидкость	газообразные (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> )	жидкие (С <sub>5+</sub> и др.)			
Dowtherm RP	Алканы и алкены	Тетрагидронафталин, бензол, этилбензол, 1,3-диэтилбензол, 1-этил-4-метилбензол, стирол, 1-этенил-4-этилбензол, 2-пропенилбензол и нафталин			
Тетрабензоат пентаэритрита	Метанол	Метилбензоат и бензойная кислота			
ПМС-1000	Метан	Олигомерные метилсилоксаны			
Syltherm 800	Метан	Олигомерные диметилсилоксаны ( $n = 6-7$ )			

\* Условия: катализатор Mg-MFI, концентрация катализатора в суспензии 6 мас. %,  $T = 300^{\circ}$ C, скорость потока N<sub>2</sub> 6.5 нл/ч, время опыта 2 ч.

#### ЕЖОВА и др.

Дисперсионная	Конверсия	Селективность по олефинам	Скорость разложения ДЖ,	Скорость уноса ДЖ, г/ч		
жидкоств	дш3, //	С <sub>2</sub> -С <sub>4</sub> , мас. %	г/ч	эксперимент**	расчет	
Dowtherm RP	46	49	7.8	48.8	51.9	
Тетрабензоат пентаэритрита	39	53	10.2	1.2	1.5	
ПМС-1000	44	27	2.4	0.4	0.5	
Syltherm 800	67	46	1.2	4.5	4.3	

Таблица 3. Влияние природы дисперсионной жидкости (ДЖ) на показатели процесса превращения ДМЭ в низшие олефины в присутствии суспендированного наноразмерного цеолитного катализатора в сларри-реакторе\*

\* Условия: катализатор Mg-MFI, концентрация катализатора 6 мас. %,  $T = 300^{\circ}$ С,  $W_{\text{ДМЭ}} = 0.7 \text{ ч}^{-1}$ , концентрация ДМЭ в газовом потоке 40 об. %, газ-разбавитель – азот, скорость газового потока 6.5 нл/ч, время опыта 2 ч. \*\* В отсутствие катализатора.

Таблица 4. Влияние рефлюкса унесенной дисперсионной жидкости и жидких реакционных продуктов на показатели конверсии ДМЭ в углеводороды в сларри-реакторе\*

Технологический режим	Время реакции, ч	Конверсия ДМЭ, %	СН <sub>3</sub> ОН, мас. %	Состав углеводородов, мас. %				
				олефины ∑С <sub>2=</sub> −С <sub>4=</sub>	алканы ∑С <sub>2</sub> -С <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	$\Sigma C_5$	C <sub>2=</sub> /C <sub>3=</sub>
Без рефлюкса жидкости	1	83	10.4	49.8	24.1	3.5	22.5	2.1
	2	81	10.9	51.3	22.9	2.9	22.8	2.0
Полный рефлюкс всех жидких компонентов	1	78	9.5	64.2	14.2	4.5	17.0	1.5
	2	48	23.8	72.8	9.3	6.6	11.4	1.1
Частичный рефлюкс обезвоженной флегмы	1	89	11.1	58.5	20.9	4.3	16.3	1.3
	2	89	10.9	58.7	20.5	2.8	18.0	1.4

\* Условия: катализатор Mg-MFI, содержание в суспензии 6 мас. %, Syltherm 800,  $T = 320^{\circ}$ C,  $W_{\Pi M \Im} = 0.7 \text{ y}^{-1}$ , концентрация ДМЭ в рабочем газе 40 об. %, газ-разбавитель N<sub>2</sub>, скорость рабочего газа 5.6 нл/ч.

процесс не только затрудняет технологическое оформление целевого процесса, но и может влиять на каталитический синтез олефинов, была исследована природа деструкции Syltherm 800 на цеолитных катализаторах, а также оценено влияние состава катализатора и температуры реакции на скорость этого процесса.

По данным хромато-масс-спектрометрии, силиконовое масло (Syltherm 800, полидиметилсилоксан с числом полимерных звеньев n = 11, 12) начинает разрушаться на цеолитах (типа MFI) при температурах  $T \ge 280^{\circ}$ C с выделением метана через промежуточное образование метильного катиона CH<sub>3</sub><sup>+</sup> [41–43]. Как видно на рис. 3, содержание метана в отходящем реакционном газе уменьшается со временем, и появляются продукты образования С-С-связи (пропилен, пропан, этилен и этан), что происходит в отсутствие ДМЭ. Таким образом, нельзя исключать вероятности участия метильного катиона, образующегося при деструкции Syltherm 800.

Помимо метана, при деструкции Syltherm 800 (при  $T = 260 - 320^{\circ}$ C) образуются циклические силоксаны и силоксановые олигомеры (с числом полимерных звеньев n = 4-7), концентрация которых возрастает по мере повышения температуры. Нами было обнаружено, что присутствие силоксановых продуктов деструкции Syltherm 800 в зоне каталитического синтеза олефинов может приводить к дестабилизации целевого каталитического процесса и при высоких скоростях разложения силиконового масла цеолитные катализаторы ведут синтез олефинов в сларри-реакторе нестабильно.

Скорость деструкции Syltherm 800 зависит от состава цеолитного катализатора. Так, при увеличении содержания кремния в цеолитном каркасе катализатора Mg-MFI скорость деструкции силиконового масла снижается (для мольного соотношения  $SiO_2/Al_2O_3 = 300$  ее показатель был в 3 раза ниже, чем для соотношения  $SiO_2/Al_2O_3 = 80$ ). На скорость разложения Syltherm 800 большое влия-



**Рис. 3.** Содержание газообразных углеводородов, образовавшихся при каталитическом разложении Syltherm 800 (в отсутствие ДМЭ), в отходящем газовом потоке через различные промежутки времени, ч:  $\mathbf{\boxtimes} - 1$ ,  $\mathbf{\blacksquare} - 6$ . Условия: катализатор Mg-MFI, содержание катализатора в суспензии 6 мас. %, Syltherm 800,  $T = 300^{\circ}$ С, скорость потока N<sub>2</sub> 5 нл/ч.

ние оказывает природа модификатора цеолита. Как следует из данных табл. 5, в наименьшей степени разложение силиконового масла происходит в присутствии модифицированного магнием цеолитного катализатора, тогда как использование переходных металлов в качестве модификаторов дает обратный эффект. Такое влияние модификатора на разложение Syltherm 800, скорее всего, связано с изменением кислотности катализатора в зависимости от природы модификатора.

Значительное влияние на скорость каталитической деструкции Syltherm 800 на цеолите Mg-MFI оказывает и температура. Как видно на рис. 4, заметное разложение силиконового масла начинается при температурах выше 300°С. Скорость деструктивного процесса относительно не-

высока (менее  $0.2 \ \Gamma \ \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \ \Psi^{-1}$ ) в области температур 260—300°С, но при дальнейшем повышении температуры резко увеличивается и начинает превосходить скорость целевого процесса. В то же время скорость целевой реакции синтеза олефинов из ДМЭ при температурах выше 300–320°С практически не изменяется, что позволяет счиУдельное превращение, г г<sub>кат</sub> ч<sup>-1</sup> 2.0 1.5 1.0 0.5 0 240 260 280 300 320 340 360 380 Температура, °C

Рис. 4. Зависимости скоростей целевой реакции превращения ДМЭ в углеводороды (▲) и каталитического разложения силиконового масла Syltherm 800 (■) от температуры. Условия: катализатор Mg-MFI, концентрация катализатора в суспензии 6 мас. %,  $W_{\text{ДМЭ}} = 0.7 \, \text{ч}^{-1}$ , концентрация ДМЭ в исходном газовом потоке 50 об. %, газ-разбавитель N<sub>2</sub>, скорость газового потока 5 нл/ч.

тать этот температурный интервал оптимальным для проведения синтеза олефинов из ДМЭ в сларри-реакторе в силиконовом масле Syltherm 800.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования найдена дисперсионная жидкость для конверсии ДМЭ в низшие олефины в сларри-реакторе – силиконовое масло Syltherm 800. Определены условия, позволяющие минимизировать скорость ее разложения при проведении синтеза олефинов, а именно использование цеолитного катализатора, модифицированного магнием (Mg-MFI), при температуре не выше 300°С. В этих условиях процесс в сларри-реакторе протекает стабильно и характеризуется высокими показателями – конвер-

Модификатор			Селективность	Скорость разложения	
металл	содержание в катализаторе, мас. %	Конверсия ДМЭ, %	По олефинам $C_2 - C_4$ , мас. %	Syltherm 800, $\Gamma \Gamma_{\text{Kat}}^{-1} \Psi^{-1}$	
_	0	79	51	1.9	
La	0.1	82	43	1.9	
Zr	0.4	86	35	2.2	
Zn	1.2	4	20	2.0	
Mg	1.0	67	46	0.2	

**Таблица 5.** Влияние природы модификатора цеолита H-MFI на скорость разложения Syltherm 800 в превращении ДМЭ в олефины в сларри-реакторе\*

\* Условия: содержание катализатора в суспензии 6 мас. %,  $T = 300^{\circ}$ С,  $W_{\text{ДМ} \ni} = 0.7 \text{ v}^{-1}$ , концентрация ДМЭ в рабочем газе 40 об. %, газ-разбавитель N<sub>2</sub>, скорость газового потока 6.5 нл/ч, время опыта 2 ч.

сией ДМЭ 70–90% и селективностью по целевым продуктам 46–59%.

Для исключения механического уноса жидкости из реактора и стабилизации каталитического процесса предложено проводить реакцию с частичным рефлюксом жидких продуктов реакции (обезвоженной и отпаренной флегмы).

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят канд. хим. наук Борисова Р.С. за проведение анализа образцов методом хромато-масс-спектрометрии.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН (тема № 6, госрегистрация № АААА-А18-118011990217-0).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Концептуальный проект "Газохимический комплекс по производству полиолефинов с первичной переработкой в полиэтилен и полипропилен". ООО "СИНВЕК", 2016.
- Об утверждении стратегии развития химического и нефтехимического комплекса на период до 2030 г.: приказ Минпромторга России № 651, Минэнерго России от 08.04.2014 г. № 172.
- Zagaynov I.V., Loktev A.S., Mukhin I.E., Dedov A.G., Moiseev I.I. // Mendeleev Commun. 2017. V. 27. P. 509.
- Rostrup-Nielsen J., Christiansen L.J. Concepts in Syngas Manufacture. London: Imperial College Press, 2011.
- Eilers H., González M.I., Schaub G. // Catal. Today. 2016. V. 275. P. 164.
- Riyahin M., Atashi H., Kalhori D.M. // Petrol. Sci. Technol. 2016. V. 34. P. 1211.
- Mandic M., Todic B., Zivanic L., Nicačevic N., Bukur D.B. // Ind. Eng. Chem. Res. 2017. V. 56. P. 2733.
- Хаджиев С.Н., Колесниченко Н.В., Ежова Н.Н. // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 2. С. 95.
- 9. Хаджиев С.Н., Ежова Н.Н., Яшина О.В. // Наногетерогенный катализ. 2017. Т. 2. № 1. С. 3.
- 10. Yang Q., Cao A., Kang N., Ning H., Wang J., Liu Z.T., Liu Y. // Ind. Eng. Chem. Res. 2017. V. 56. P. 2889.
- 11. *Куликова М.В., Кузьмин А.Е., Чупичев О.Б.* // Журн. прикл. химии. 2018. Т. 91. № 4. С. 528.
- 12. Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Кадиева М.Х. // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 5. С. 327.
- 13. Колесниченко Н.В., Коннов С.В., Павлов В.С., Яшина О.В., Ежова Н.Н., Хаджиев С.Н. // Наногетерогенный катализ. 2017. Т. 2. № 1. С. 29.
- Kolesnichenko N.V., Pavlov V., Stashenko A.N., Yashina O.V., Ezhova N.N., Konnov S.V., Khadzhiev S.N. // React. Kinet. Mech. Cat. 2018. V. 124. № 2. P. 825.
- Kolesnichenko N.V., Yashina O.V., Ezhova N.N., Matieva Z.M., Stashenko A.N. // Materials, Methods & Technologies. 2018. V. 12. P. 245.
- Колесниченко Н.В., Ежова Н.Н., Сташенко А.Н., Кузьмин А.Е., Яшина О.В., Голубев К.Б. // Журн. прикл. химии. 2018. Т. 91. № 11. С. 1566.

- 17. Колесниченко Н.В., Ежова Н.Н., Яшина О.В. // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 6. С. 607.
- Колесниченко Н.В., Яшина О.В., Ежова Н.Н., Бондаренко Г.Н., Хаджиев С.Н. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 1. С. 115.
- Pérez-Uriarte P., Gamero M., Ateka A., Díaz M., Aguayo A.T., Bilbao J. // Ind. Eng. Chem. Res. 2016. V. 55. № 6. P. 1513.
- 20. Al-Dughaither A.S., H. Lasa // Fuel. 2014. V. 138. P. 52.
- 21. 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. // Нефтехимия. 2009. Т. 49. № 1. С. 45.
- 22. Zhao T.-Sh., Takemoto T., Tsubaki N. // Catal. Commun. 2006. V. 7. P. 647.
- 23. Bakare I.A., Muraza O., Sanhoob M.A., Miyake K., Hirota Y., Yamani Z.H., Nishiyama N. // Fuel. 2018. V. 211. P. 18.
- 24. Ghavipour M., Behbahani R.M., Rostami R.B., Lemraski A.S. // J. Nat. Gas Sci. Eng. 2014. V. 21. P. 532.
- 25. Zhu J., Cui Y., Nawaz Z., Wang Y., Wei F. // Chinese J. Chem. Eng. 2010. V. 18. № 6. P. 979.
- 26. Lee S.-G., Kim H.S., Kim Y.H., Kang E.J., Lee D.H., Park Ch.S. // J. Ind. Eng. Chem. 2014. V. 20. № 1. P. 61.
- 27. Pérez-Uriarte P., Ateka A., Aguayo A.T., Bilbao J. // Catal. Lett. 2016. V. 146. P. 1892.
- Zhao D., Zhang Y., Li Z., Wang Y., Yu J. // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 939.
- 29. Zhao B., Zhang H., Li Z., Wang Y., Yu J. // Chem. Eng. J. 2017. V. 323. P. 295.
- Колесниченко Н.В., Горяинова Т.И., Бирюкова Е.Н., Яшина О.В., Хаджиев С.Н. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 1. С. 56.
- 31. Pat. 6852897 USA, 2005.
- 32. Cai G., Liu Z., Shi R., He Ch., Yang L., Sun Ch., Chang Y. // Appl. Catal. A. Gen. 1995. V. 125. P. 29.
- 33. Underwood R.P. Synthesis of Dimethyl Ether and Alternative Fuels in the Liquid Phase from Coal-Derived Synthesis Gas. Task 3.2: Screen Novel Catalyst Systems. Task 3.3: Evaluation of the Preferred Catalyst System / Total Report. January, 1993. (Air Products and Chemicals, Inc.).
- Corma A., Corresa E., Mathieu Y., Sauvanaud L., Al-Bogami S., Al-Ghramib M.S., Bourane A. // Catal. Sci. Technol. 2017. V. 7. P. 12.
- 35. Li Y., Zhang Ch., Liu Y., Tang S., Chen G., Zhang R., Tang X. // Fuel. 2017. V. 189. P. 23.
- Fan Y., Cai Y., Li X., Yin H., Xia J. // J. Ind. Eng. Chem. 2017. V. 46. P. 139.
- 37. Aretin T., Standl S., Tonigold M., Hinrichsen O. // Chem. Eng. J. 2017. V. 309. P. 873.
- 38. Горяинова Т.И., Бирюкова Е.Н., Колесниченко Н.В., Хаджиев С.Н. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 3. С. 181.
- Бирюкова Е.Н., Горяинова Т.И., Кулумбегов Р.В., Колесниченко Н.В., Хаджиев С.Н. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 1. С. 50.
- 40. Хаджиев С.Н., Колесниченко Н.В., Хиврич Е.Н., Колесникова Е.Е., Батова Т.И. // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 4. С. 259.
- 41. Camino G., Lomakin S.M., Lageard M. // Polymer. 2002. V. 43. P. 2011.
- 42. *Nielsen J.M.* // J. Appl. Polym. Sci. Symp. 1979. V. 35. P. 223.
- 43. *Cheung K.C.S., Duin A.C.T., Goddard W.A., Kober E.M.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 7192.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 60 № 5 2019