

## СХЕМНЫЕ РЕШЕНИЯ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА ОДНОСТАДИЙНОГО СИНТЕЗА И ИХ АНАЛИЗ (ОБЗОР)

© 2021 г. М. И. Афокин<sup>1,\*</sup>, М. В. Магомедова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия*

*E-mail: m\_afokin@ips.ac.ru*

Поступила в редакцию 14 сентября 2020 г.

После доработки 15 октября 2020 г.

Принята к публикации 15 ноября 2020 г.

Проведен обзор схемных решений одностадийного синтеза диметилового эфира (ДМЭ), включая стадию его выделения из газовой и жидкой фазы. Показано, что при выделении ДМЭ из газового потока, содержащего компоненты синтез-газа, наиболее часто применяют энергоемкий метод абсорбции. Также показано, что при одностадийном синтезе ДМЭ для утилизации побочного продукта синтеза – метанола, мировые лицензиары технологий предусматривают дополнительно реактор дегидратации. Проведен расчет энергозатрат и капиталоемкости для двух схем получения ДМЭ – в две стадии через метанол; и в одну стадию на бифункциональном катализаторе. Показано, что одностадийная схема синтеза ДМЭ по обоим показателям проигрывает двухстадийной, при этом основные затраты связаны с выделением ДМЭ из газовой фазы.

**Ключевые слова:** диметиловый эфир, одностадийный синтез ДМЭ, двухстадийный синтез ДМЭ, анализ энергозатрат

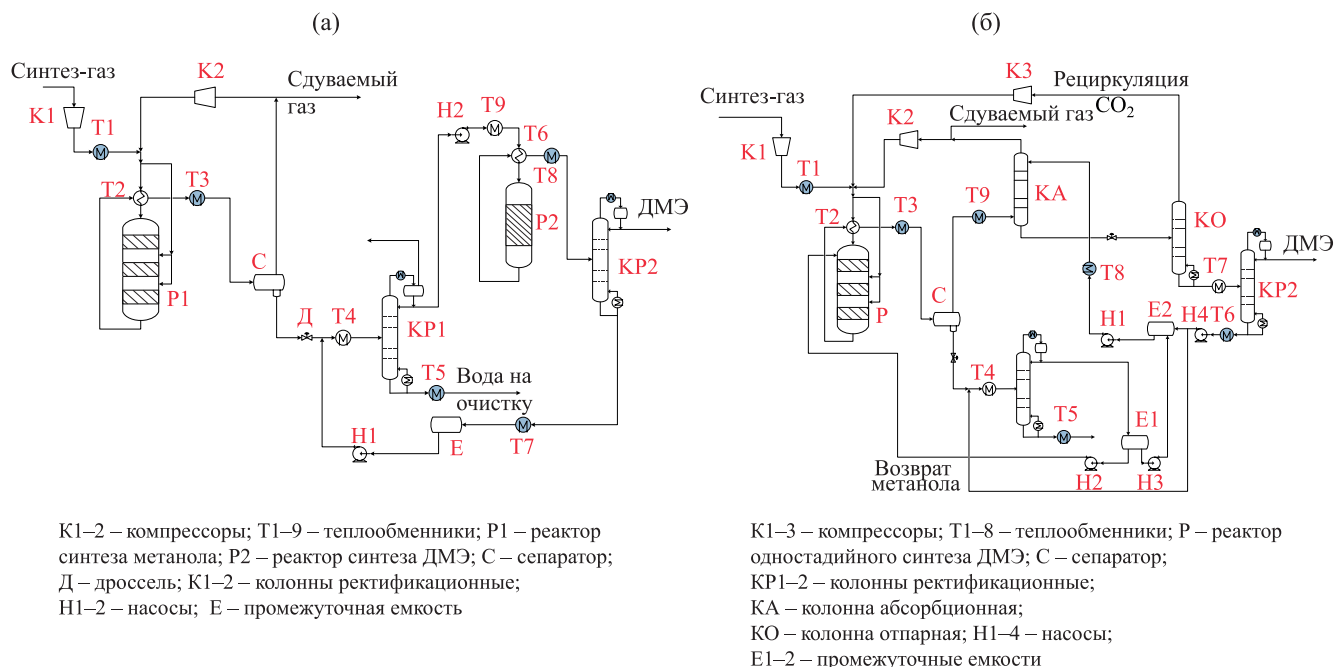
**DOI:** 10.31857/S0028242121020015

Диметиловый эфир в последние 20 лет привлекает внимание исследователей, поскольку, с одной стороны, представляет собой экологически чистое топливо, с другой – является крупнотоннажным полупродуктом в нефтехимических технологиях переработки природного газа в различные углеводороды (низшие олефины, жидкие углеводороды C<sub>5</sub>–C<sub>11</sub>, ароматические углеводороды, оксиметилированные эфиры) [1–3] и водород [4].

В промышленных масштабах ДМЭ получают в две стадии. Сначала при давлении 5.0–10.0 МПа получают метанол в реакторе, работающем по схеме с рециклом непрореагировавшего синтез-газа. Далее осуществляют концентрирование метанола в двух или трех ректификационных колоннах, где происходит выделение простых и сложных эфиров, ацетона, растворенных неконденсирующихся газов, воды, а также высших спиртов. Поток метанола нагревают и направляют в реактор дегидратации с получением ДМЭ. Синтез ДМЭ осуществляют при давлении 0.3–2.0 МПа в одноступенчатом (реже – двухступенчатом) адиабатическом аппарате с неподвижным слоем катализатора. Поскольку равно-

весная конверсия метанола не превышает 80%, то, как правило, схемой предусмотрен рецикл непрореагировавшего метанола со стадии разделения на вход в реактор синтеза ДМЭ. Разделение смеси метанол/вода/ДМЭ осуществляется последовательно в двух ректификационных колоннах. Лицензиары технологий получения ДМЭ в две стадии являются компании JohnsonMatthey [5], Lurgi, Haldor Topse [6], Mitsubishi Gas Chemical [7, 8]. Основным недостатком двухстадийной технологии получения ДМЭ – высокие энергозатраты, связанные с необходимостью охлаждения контактного газа для выделения метанола, с последующим нагревом потока метанола перед входом в реактор ДМЭ.

С этой точки зрения наиболее привлекательным считается одностадийный способ получения ДМЭ из синтез-газа, который позволяет без промежуточных стадий охлаждения и нагрева получать ДМЭ на бифункциональном катализаторе. Аппаратурное оформление реакторного блока ДМЭ аналогично реакторному блоку получения метанола. Синтез-газ с давлением 5.0–10.0 МПа нагревают до  $T = 240–260^\circ\text{C}$  и подают в реактор синтеза ДМЭ.



**Рис. 1.** Схемы получения ДМЭ из синтез-газа: (а) – двухстадийный метод получения ДМЭ; (б) – одностадийный метод получения ДМЭ [12].

Контактный газ на выходе из реактора охлаждают, часть потока конденсируют и отправляют на разделение в двухфазный сепаратор. Для увеличения конверсии сырья, реакцию проводят в условиях циркуляции по газу, поэтому основную часть газового потока направляют на рецикл, а небольшую часть – сдувают. Для получения ДМЭ предлагают адиабатические многоступенчатые реакторы, кожухо-трубчатые реакторы, сларри-реакторы [9–11].

Наряду с ДМЭ на бифункциональном катализаторе образуется метанол. Кроме того, в зависимости от соотношения  $H_2/CO$  в исходном синтез-газе побочным продуктом при одностадийном синтезе ДМЭ являются вода или  $CO_2$ . При разделении потока в сепараторе ДМЭ, как и  $CO_2$ , в силу своих физико-химических свойств в условиях высокого давления достаточно хорошо растворяется в водно-метанольном конденсате и, вместе с тем, часть его уходит с газовой фазой. Соотношение ДМЭ в газовой фазе и в водном конденсате в диапазоне давлений 2.0–10.0 МПа при температуре 20°C варьируется в интервале от 75 : 1 до 20 : 1 (по массе). Поэтому задача выделения ДМЭ из газовой фазы является актуальной.

В настоящей работе рассмотрены схемные решения, предлагаемые к реализации для выделения

ДМЭ из газовой фазы, а также проведен анализ капиталоемкости и энергозатрат на примере схемы одностадийного синтеза и выделения ДМЭ, разработанной в ИНХС РАН.

## РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Расчет капитальных и эксплуатационных затрат производства ДМЭ из синтез-газа проведен для двух схем.

Схема 1 предполагает получения ДМЭ в две стадии и включает производство метанола и его дегидратацию с разделением смеси метанол/ДМЭ/вода в двух ректификационных колоннах.

Схема 2 предполагает получение ДМЭ одностадийным способом с использованием бифункционального катализатора и выделением ДМЭ из газового потока по схеме, предложенной в патенте [12]. Схема 2, наряду с разделением смеси метанол/вода и метанол/ДМЭ в ректификационных колоннах, включает абсорбцию газового потока метанолом и отпарную колонну выделения  $CO_2$ . Расчет материально-тепловых балансов схем и габаритов оборудования проведен с использованием ПО Aspen-Plus. Принятые для расчета схемы представлены на рис. 1.

**Таблица 1.** Коэффициенты бинарного взаимодействия компонентов потока и ДМЭ

Компоненты	ДМЭ	ДМЭ	ДМЭ	ДМЭ	ДМЭ
	N <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
$K_{ij}^A$	0.16455	-0.18011	-1.24929	-0.01308	-0.27388

В качестве исходного сырья при расчете использован синтез-газ парового риформинга следующего состава, об. %: H<sub>2</sub> – 74.3; CO – 15.5, CO<sub>2</sub> – 6.9, CH<sub>4</sub> – 3.3. Расход свежего синтез-газа принят равным 575 кмоль/ч, что соответствует мощности по природному газу 25 млн нм<sup>3</sup>/год. 5.0 МПа и кратности циркуляции в реакторе одностадийного синтеза ДМЭ (метанола), равной 5. Для получения метанола и одностадийного синтеза ДМЭ принят трехступенчатый аппарат адиабатического типа с охлаждением контактного газа между ступенями с помощью холодных квенчей – потока синтез-газа. Расчет одноступенчатого адиабатического реактора дегидратации метанола проведен при давлении 1.0 МПа, температуре на входе в слой  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 300°C.

Расчет загрузки катализатора и материальный баланс реакторов для обеих схем проведен на основе кинетических моделей, разработанных в ИНХС РАН в Лаборатории кинетики под руководством Лин Г.И. и Кипниса М.А. [13–15].

Для моделирования термодинамических свойств компонентов системы использовался метод Пенга–Робинсона, широко применяемый для подобных систем [16]. Расчет двухфазного сепаратора проведен при температуре 40°C и давлении 5.0 МПа. Коэффициенты бинарного взаимодействия компонентов потока и ДМЭ ( $K_{ij}^A$ ), которые отсутствуют в стандартной базе данных Aspen Plus, приведены в табл. 1.

Оценка стоимости основного оборудования для строительства установки заданной мощности проведена в соответствии с методикой, описанной в книге [17], с учетом коэффициента CEPIC (Chemical Engineering) на 2018 г., равного 603.1 [18] и коэффициента пересчета стоимости оборудования в Мексиканском Заливе и на территории РФ, равного 2.5. В стоимость основного оборудования входят расходы: на обвязку оборудования (трубопроводы, фундамент, КИПиА, электротехническое оборудование, изоляция); строительно-монтажные работы; не прямые расходы (страхование, налоги,

выплаты генеральному подрядчику, непредвиденные расходы). Оценка общих инвестиционных вложений проведена с учетом распределения затрат для аналогичных нефтехимических производств [19]. Принято, что по отношению к чистой стоимости оборудования (100%) затраты на строительство производственных и административных помещений составляют 120%, инженерно-технический надзор – 50%, собственные оборотные средства – 80%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Технологии выделения ДМЭ

Технологии выделения ДМЭ из жидкой/газовой фазы не могут рассматриваться в отрыве от технологии его одностадийного получения. В связи с этим, для понимания общей картины приведены основные особенности технологий направленного синтеза ДМЭ и их сопоставление. Мировыми лицензиарами технологии являются компании JFE (Japan Future Enterprise) (Япония), KOGAS (Корея), Air Products & Chemicals (США), Haldor Topsoe (Дания). Предлагаемые к реализации схемные решения апробированы в масштабе пилотных и демонстрационных установок, но до настоящего времени не внедрены в промышленном масштабе.

Технология JFE основана на использовании синтез-газа с соотношением H<sub>2</sub>/CO = 1, который получают методом автотермического риформинга с последующим выделением CO<sub>2</sub> и возвратом его в риформер (так называемый «три-риформинг») [20]. Синтез ДМЭ проводят при 5.0 МПа в трехфазном реакторе с использованием в качестве дисперсионной среды минерального масла [21]. Реактор работает в проточно-циркуляционных условиях, когда после охлаждения, конденсации и разделения контактного газа в двухфазном сепараторе газовую фазу возвращают на вход в реактор синтеза ДМЭ. Жидкую фазу из сепаратора последовательно разделяют в трех колоннах: в отпарной колонне (колонна без укрепляющей части) выделяют CO<sub>2</sub>, в двух ректификационных колоннах разделяют

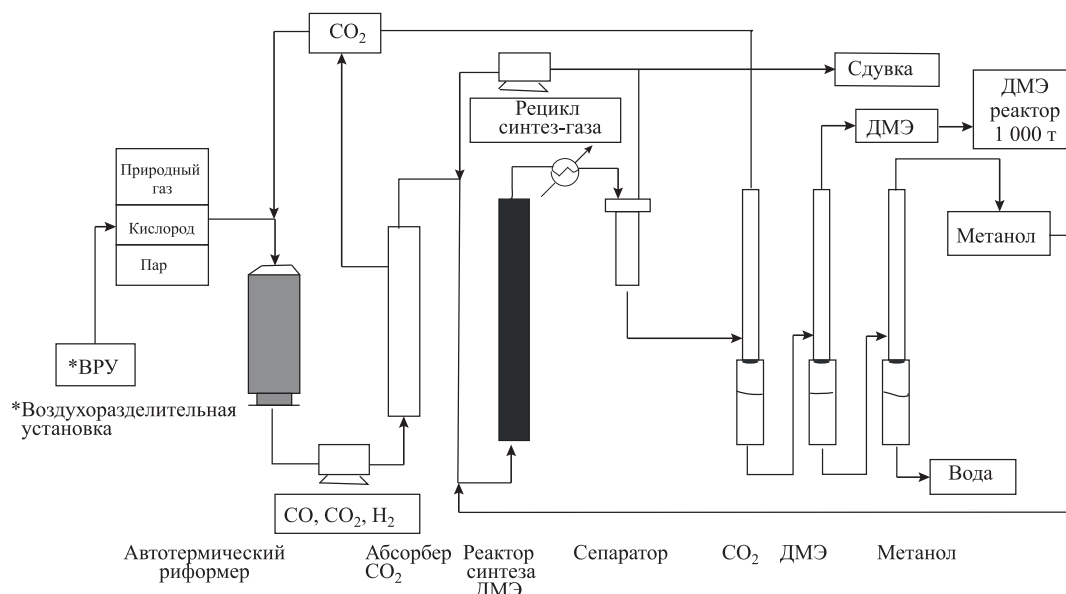


Рис. 2. Схема одностадийного синтеза ДМЭ по технологии JFE [22].

смесь метанол/ДМЭ/вода. Особенность схемы – возврат выделенного в отпарной колонне потока  $\text{CO}_2$  на стадию автотермического риформинга, а также возврат метанола на вход реактора синтеза ДМЭ (рис. 2). Процесс отработан в 2003–2006 гг. на демонстрационной установке мощностью 100 т/день (Shiranuka-cho, Hokkaido) [21].

Технология JFE позволяет получать ДМЭ с чистотой 99.6 мас. % [23]. Недостаток технологии – проблемы масштабирования гидродинамических условий в трехфазном реакторе и большие габариты реактора синтеза ДМЭ при увеличении единичной мощности аппарата. Так, например, при мощности реактора 100 т/день (33.5 тыс. т/год), диаметр составляет 2.3 м при высоте 22 м. Увеличение мощности до 3 тыс. т/день (1.0 млн т/год) приводит к увеличению диаметра реактора до 7.0 м при высоте 50 м [24].

Наряду с компанией JFE свое схемное решение предлагает также компания KOGAS (Корея) (рис. 3). Как и в случае технологии JFE, для получения синтез-газа применяют «три-риформинг» с учетом оригинальной конструкции смесителя реагентов [25].  $\text{CO}_2$  из синтез-газа выделяют по технологии Rectisol [26] или Selexol [27]. Для синтеза ДМЭ при давлении 6.0 МПа применяют кожухо-трубчатый реактор, охлаждаемый водой [28]. После охлаждения и конденсации контактного газа жидкую фазу на выходе из реактора редуцируют

до давления 3.5 МПа, в результате чего происходит десорбция  $\text{CO}_2$ , основную часть которого также возвращают в риформер. Метанол, получаемый в синтезе побочным продуктом, направляют в реактор дегидратации для производства дополнительного количества ДМЭ и используют для подпитки абсорбента при очистке синтез-газа от  $\text{CO}_2$  по технологии Rectisol [29, 30].

Технология KOGAS позволяет получать ДМЭ с чистотой 99.6 мас. %. Демонстрационная установка по технологии KOGAS мощностью 10 т/день по ДМЭ, запущенная в 2008 г., проработала 78 дней [32].

Таким образом, схемное решение KOGAS направлено на выделение и утилизацию  $\text{CO}_2$ , для чего предусмотрено три колонны (1 абсорбер, 1 десорбер, 1 отпарная колонна выделения  $\text{CO}_2$ ). Выделение ДМЭ осуществляется только из жидкой фазы методом ректификации.

Компания Air Products & Chemicals для получения ДМЭ из синтез-газа предлагает трехфазный реактор со встроенными теплообменниками [33]. Особенности схемы – подача жидкой фазы из двухфазного сепаратора на вход в реактор одностадийного синтеза ДМЭ, применение метода абсорбции метанолом для выделения ДМЭ из газовой фазы, использование реактора дегидратации метанола с получением дополнительного количества ДМЭ

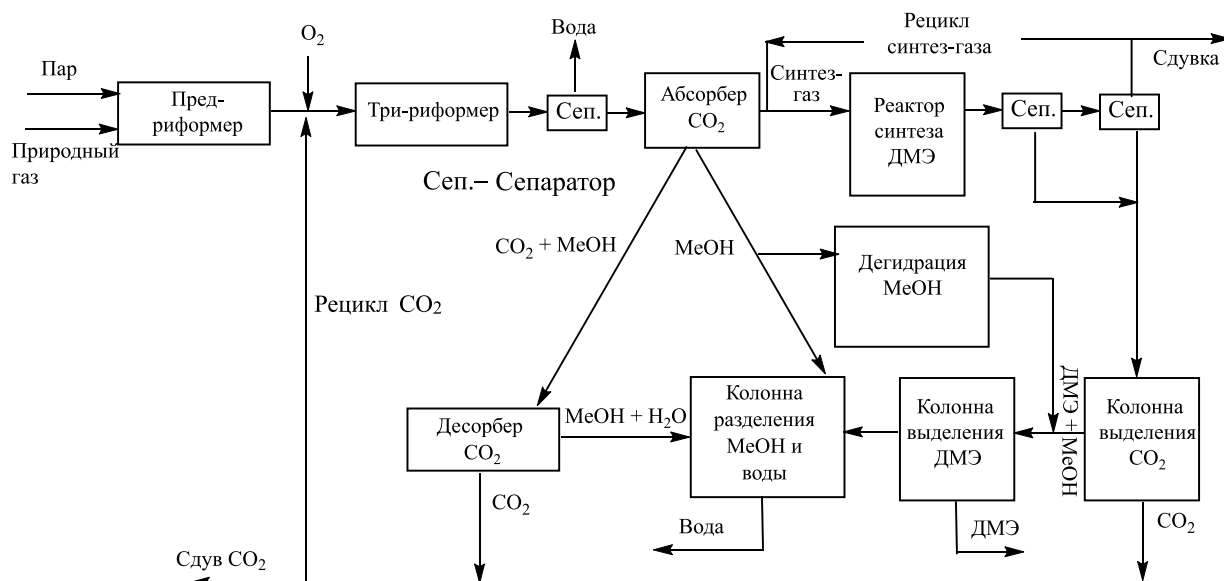


Рис. 3. Схема одностадийного синтеза ДМЭ по технологии KOGAS [31].

[10]. Согласно приведенному описанию схема является достаточно гибкой в отношении направления потоков. К недостаткам технологии следует отнести высокую металлоемкость реактора: для мощности установки 5 т/день по ДМЭ при диаметре аппарата 0.46 м, его высота составляет 15 м.

Компания Haldor Topsoe позиционирует свою технологию одностадийного синтеза для получения ДМЭ топливного назначения (концентрация ДМЭ – 89 мас. %) и предлагает для проведения процесса трехступенчатый адиабатический аппарат с межступенчатым охлаждением контактного газа, или последовательно соединенные кожухо-трубчатый реактор синтеза метанола и адиабатический реактор одностадийного синтеза ДМЭ [34, 35]. Процесс проводят с рециклом непрореагировавшего синтез-газа. Для варианта использования в качестве сырья синтез-газа  $H_2/CO \geq 2$ , технологиче-

ская схема разделения продуктов включает в себя двухфазный сепаратор, абсорбцию ДМЭ из газовой фазы метанолом, дегидратацию насыщенного абсорбента, разделение смеси метанол/ДМЭ/вода методом ректификации [36]. В случае использования синтез-газа с  $H_2/CO$ , близким к 1, схемой предусмотрена очистка циркулирующего потока синтез-газа от  $CO_2$  с применением методов абсорбции (моноэтанолламин, диалкиловый эфир полиалкиленгликоля) и адсорбции на цеолитах [37, 38].

Вариант выделения ДМЭ и  $CO_2$  из газового потока циркулирующего синтез-газа методом абсорбции рассмотрен также в патентах компаний Gasc NV (Нидерланды) [39], Leuna-Werke AG (Германия) [40], NipponKoKan Corporation (Япония) [41], ИК СО РАН [42], UOP [43].

Сопоставление основных показателей работы известных технологии представлено в табл. 2.

Таблица 2. Показатели работы технологий одностадийного синтеза ДМЭ

Лицензиар	JFE	KOGAS	Air Products	HaldorTopsoe
$H_2/CO$	1.0	1.0	0.7	2.0
Реактор, слой катализатора	Сларри	Неподвижный	Сларри	Неподвижный
$T$ , °C	250–280	230–280	250–280	210–290
$P$ , МПа	5	6	5–10	7–8
Конверсия $CO$ за проход, %	50	65	33	18
Общая конверсия $CO$ , %	96	82	89–93	–
ДМЭ, мол. %	93	67	30–80	60–70

**Таблица 3.** Расходные коэффициенты сырья и энергоресурсов

Показатели	Единицы измерения	Схема 1, 2 стадии	Схема 2, 1 стадия
Мощность по ДМЭ	тыс. т/год	24.8	21.6
Природный газ	м <sup>3</sup> /т (ДМЭ)	1050	1180
Топливный газ (риформинг)	м <sup>3</sup> /т (ДМЭ)	520	590
Синтез-газ	м <sup>3</sup> /т (ДМЭ)	4207	4725
Электроэнергия	кВт/т (ДМЭ)	274	342
Пар водяной ( $P = 4.0$ МПа)	Гкал/т (ДМЭ)	1.86	3.65
Оборотная вода	м <sup>3</sup> /т (ДМЭ)	67	109

Наряду с абсорбционными методами для конденсации ДМЭ предлагаются методы глубокого охлаждения контактного газа после реактора синтеза ДМЭ с применением низкотемпературных хладагентов – аммиака, ДМЭ, этилен-пропиленовой смеси [44–46]. Но следует понимать, что реализация данного метода сопряжена с дополнительными энергозатратами; кроме того, на нефтехимическом заводе должна быть предусмотрена определенная инфраструктура.

Таким образом, анализ технологий одностадийного синтеза ДМЭ показывает, что для выделения ДМЭ из жидкой фазы, представляющей собой смесь метанол/ДМЭ/вода, применяют две последовательно соединенные ректификационные колонны. Для выделения ДМЭ из газовой фазы применяют метод абсорбции с использованием в качестве абсорбента метанола – побочного продукта одностадийного синтеза ДМЭ. Кроме того, из потока циркулирующего синтез-газа методом абсорбции выделяют CO<sub>2</sub>, который для увеличения степени использования углерода в схеме направляют на стадию получения синтез-газа. Наряду с этим, для получения дополнительного количества ДМЭ практически во всех схемах предусмотрена стадия дегидратации метанола.

#### **Сопоставление капитальных и эксплуатационных затрат для получения ДМЭ различными способами**

Моделированию технологии одностадийного синтеза ДМЭ в ПО Aspen Plus посвящен ряд работ [45, 47–49]. Но они, как правило, не рассматривают схемы выделения ДМЭ из газовой фазы, а направлены на разработку способов утилизации CO<sub>2</sub>.

В настоящей работе проведен расчет и сравнение энергетических и капитальных затрат синтеза ДМЭ с использованием ПО Aspen Plus для усло-

вий РФ по двум схемам получения ДМЭ: Схема 1 предполагает получение ДМЭ через стадию дегидратации метанола; Схема 2 – получение ДМЭ в одну стадию. Для расхода свежего синтез-газа 575 кмоль/ч при прочих равных условиях ( $P = 5.0$  МПа, КЦ = 5) мощность производств по товарному ДМЭ с концентрацией 97 мас. % для Схемы 1 и Схемы 2 составит 3.1 и 2.7 т/ч соответственно.

Расход сырья и энергоносителей (электроэнергия, пар, обратная вода) для производства 1 т ДМЭ для двух схем представлен в табл. 3.

Схема 2 отличается повышенными затратами водяного пара и электроэнергии, что обусловлено необходимостью регенерации большого количества абсорбента (метанола), с последующим выделением из абсорбента в ректификационной колонне ДМЭ, и возврата CO<sub>2</sub> в реактор синтеза ДМЭ; для этого в схеме предусмотрен дополнительный нагнетательный компрессор (с 1.0 МПа после отпарной колонны до давления синтеза ДМЭ – 5.0 МПа).

Сравнение капитальных затрат на строительство установки получения ДМЭ из синтез-газа заданной мощности, включая обвязку трубопроводами, КИПиА, изоляцию, покраску, бетонный фундамент и металлические конструкции, представлены в табл. 4.

Несмотря на практически равное количество единиц оборудования, Схема 2 отличается большей металлоемкостью, обусловленной необходимостью разделения ДМЭ и CO<sub>2</sub> в газовой фазе с применением абсорбционных методов.

На основе распределения затрат произведена оценка общих инвестиционных затрат (Total Capital Investment) для реализации каждой из рассматриваемых схем. С учетом строительства производственных и административных помещений, инженерно-технического надзора и соб-

**Таблица 4.** Количество и стоимость оборудования

Тип основного технологического оборудования	Схема 1, 2 стадии		Схема 2, 1 стадия	
	количество	стоимость, тыс. \$	количество	стоимость, тыс. \$
Реакторное	2	1212.5	1	1517.5
Колонное	2	703.3	4	3002.0
Теплообменное, в т.ч.	13	3224.2	12	3395.5
кипятильник	2	–	3	–
конденсатор	2	–	2	–
пароподогреватель	2	–	2	–
рекуператор	2	–	1	–
холодильник	5	–	4	–
Компрессорное	2	3714.0	3	4292.0
Насосное	3	45.0	4	116.0
Емкостное	3	784.0	4	2380.0
ИТОГО	38	9683.0	40	14703.0

ственных оборотных средств для эксплуатации установки общие затраты для Схемы 1 составляют 10.93 млн. \$, для Схемы 2 – 16.6 млн. \$. Удельные общие инвестиционные затраты для Схемы 1 получения ДМЭ в две стадии могут быть оценены на уровне 440.8 \$/т (ДМЭ), что в 1.7 раза меньше, чем для Схемы 2 получения ДМЭ в одну стадию – 768.5 \$/т (ДМЭ).

При стоимости природного газа 4 руб/м<sup>3</sup> с учетом расходных коэффициентов сырья и вспомогательных материалов в зависимости от внутренней стоимости энергоресурсов себестоимость ДМЭ для Схемы 1 и 2 может быть оценена на уровне 350–375 и 430–455 \$/т (ДМЭ) соответственно, что хорошо согласуется с данными [45].

Основная причина высокой себестоимости ДМЭ в случае одностадийной схемы заключается в затратах на его выделение из потока синтез-газа (избыточное колонное и емкостное оборудование), несмотря на выигрыш в энергетике за счет отсутствия дополнительных стадий охлаждения и нагревания между реакторами. Это делает перспективным применение одностадийной схемы синтеза ДМЭ для создания технологий превращения ДМЭ в ценные нефтехимические продукты напрямую, без стадии его концентрирования из газового потока [50–53].

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен расчет энергозатрат и капиталоемкости для двух схем получения ДМЭ – через стадию синтеза метанола и в одну стадию на бифункцио-

нальном катализаторе. Показано, что одностадийная схема синтеза ДМЭ по обоим показателям уступает двухстадийной, при этом ключевым фактором увеличения затрат при реализации одностадийного маршрута является сложность схемы выделения ДМЭ из газовой фазы.

Таким образом, можно сказать, что технология одностадийного синтеза ДМЭ эффективна только в случае его последующей переработки в ценные продукты нефтехимии (олефины, углеводороды C<sub>5+</sub>, оксиметилированные эфиры и т.д.), без необходимости его концентрирования из потока газовой фазы.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Афокин Михаил Иванович, младший научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0001-7182-2229>

Магомедова Мария Владимировна, к.т.н., зав. сектором разработки технологий и кинетики гетерогенно-каталитических процессов, <https://orcid.org/0000-0003-1008-1580>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Магомедова М.В., Пересыпкина Е.Г., Давыдов И.А., Хаджиев С.Н. Синтез олефинов из диметилового эфира на стабилизированном Mg-HZSM-5/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторе: влияние условий реакции на состав и соотношение продуктов // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 6. С. 665–673. <https://doi.org/10.7868/S0028242117050112>
2. Магомедова М.В., Пересыпкина Е.Г., Ионин Д.А., Афокин М.И., Голубев К.Б., Хаджиев С.Н. Влияние состава сырья и среды на селективность образования и распределение углеводородных групп в синтезе бензина из оксигенатов // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 6. С. 674–679. <https://doi.org/10.7868/S0028242117060077>
3. Haltenort P., Hackbarth K., Oestreich D., Lautenschütz L., Arnold U., Sauer J. Heterogeneously catalyzed synthesis of oxymethylene dimethyl ethers (OME) from dimethyl ether and trioxane // Catalysis Communications. 2018. V. 109. P. 80–84. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2018.02.013>
4. Park S., Kim H., Choi B. Effective parameters for dme steam reforming catalysts for the formation of H<sub>2</sub> and CO // J. Ind. Eng. Chem. 2010. V. 16. № 5. P. 734–740. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2010.07.010>
5. URL: <https://matthey.com/en/products-and-services/chemical-processes/licensed-processes/dimethyl-ether-process> \ сайт компании «Johnson Matthey» (дата обращения 07.07.2020)
6. URL: <https://www.topsoe.com/ru/tehnologii/dimetilovyy-efir> \ сайт компании «Haldor Topsoe» (дата обращения 07.07.2020)
7. URL: <https://www.mgc.co.jp/eng/products/nc/dimethyl-ether.html> \ сайт компании «Mitsubishi Gas Chemical» (дата обращения 07.07.2020)
8. URL: [https://www.mhi.com/products/energy/dimethyl\\_ether\\_plant.html](https://www.mhi.com/products/energy/dimethyl_ether_plant.html) \ сайт компании «Mitsubishi Heavy Industries» (дата обращения 07.07.2020)
9. Yotaro O., Masahiro Y., Tsutomu S., Osamu I., Takashi O., Norio I. New direct synthesis technology for DME (Dimethyl Ether) and its application technology // JFE technical report. 2006. № 8. P.34–40.
10. Peng X., Diamond B.W., Tsao T.R., Bhatt B.L. Separation process for one-step production of dimethyl ether from synthesis gas // Patent US № 6458856 B1. Publ. 2002
11. Azizi Z., Rezaeimanesh M., Tohidian T., Rahimpour M.R. Dimethyl ether: A review of technologies and production challenges // Chemical Engineering and Processing 2014. V. 82. P. 150–172. <https://doi.org/10.1016/j.csep.2014.06.007>
12. Хаджиев С.Н., Магомедова М.В., Костюкович Ю.Ю. Способ получения диметилового эфира методом одностадийного синтеза и его выделения // Патент РФ № 2528409. Оpubл. 2013.
13. Поликаров И.В. Синтез диметилового эфира из синтез-газа. Дисс. ... к.х.н. по спец. 02.00.13-Нефтехимия. ИНХС РАН. 2003. 137 с.
14. Матвишак В.А., Садыков В.А., Сильченкова О.Н., Лин Г.И., Розовский А.Я. Влияние свойств поверхности  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на превращение метанола в ДМЭ по данным ИК-спектроскопии *in situ* // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 1. С. 126–133. <https://doi.org/10.31857/S0453881120010074>
15. Магомедова М.В., Старожицкая А.В., Афокин М.И., Перов И.В., Купнис М.А., Лин Г.И. Математическое моделирование и расчет процесса получения метанола по реакции гидрирования CO<sub>2</sub> // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 6. С. 786–792.
16. Peng D.Y., Robinson D.B. A new two-constant equation of state // Ind. Eng. Chem. Fundamen. 1976. V. 15. № 1. P. 59–64. <https://doi.org/10.1021/i160057a011>
17. Seider W.D., Seader J.D., Lewin D.R. Product & Process Design Principles. Second Edition. John Wiley & Sons, 2004
18. Piazzini S., Zhang X., Patuzzi F., Baratieri M. Techno-economic assessment of turning gasification-based waste char into energy: A case study in south-tyrol // Waste Management. 2020. V. 105. P. 550–559. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.02.038>
19. Xiang D., Yang S., Mai Z., Qian Y. Comparative study of coal, natural gas, and coke-oven gas based methanol to olefins processes in China // Computers & Chemical Engineering. 2015. V. 83. № 5. P. 176–185. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2015.03.007>
20. Ohno Y. New Clean Fuel DME // DeWitt Asia Pacific Global Methanol & MTBE Conference (Ho Chi Minh City, Vietnam, 3-5 March 2008)
21. Ogawa T., Inoue N., Shikada T., Ohno Y. Direct dimethyl ether synthesis // J. of Natural Gas Chemistry. 2003. V. 12. № 4. P. 219–227
22. Ohno Y., Yoshida M., Shikada T., Inokoshi O., Ogawa T., Inoue N. New direct synthesis technology for dme (dimethyl ether) and its application technology // JFE Technical Report. 2006. № 8. P. 34
23. Ogawa T., Inoue N., Shikada T., Inokoshi O., Ohno Y. Direct dimethyl ether (DME) synthesis from natural gas // Studies in Surface Science and Catalysis. 2004. V. 147. P. 379–384. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(04\)80081-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(04)80081-8)
24. Ohno Y., Yagi H., Inoue N., Okuyama K., Aoki S. Slurry Phase reactor technology for DME direct synthesis // Intern. J. of Chemical Reactor Engineering. 2010. V. 8. № 1. P. A109. <https://doi.org/10.2202/1542-6580.2267>
25. Cho W., Song T., Mitsos A., McKinnon J.T., Ko G.H., Tolsma J.E., Denholm D., Park T. Optimal design and operation of a natural gas tri-reforming reactor for DME synthesis // Catalysis Today. 2009. V. 139. № 4. P. 261–267. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.04.051>



26. URL: <https://www.engineering-airliquide.com/ru/rectisol-tm-ochistka-sintez-gaza> сайт компании «Air Liquide Engineering & Construction» (дата обращения 07.07.2020).
27. URL: <https://www.clariant.com/ru-RU/Business-Units/Industrial-and-Consumer-Specialties/Gas-Treatment> \ сайт компании «Clariant» (дата обращения 07.07.2020)
28. *Song D., Cho W., Lee G., Park D.K., Yoon E.S.* Numerical analysis of a pilot-scale fixed-bed reactor for dimethyl ether (DME) synthesis // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008. V. 47. P. 4553–4559. <https://doi.org/10.1021/ie071589e>
29. *Cho W., Mo Y., Song T., Lee H., Baek Y., Denholm D., Ko G., Choi Ch.* Production of DME from CBM by KOGAS DME process // *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society.* 2011. V. 22. № 6. P. 925–933. <https://doi.org/10.7316/khnes.2011.22.6.925>
30. *Yang Sh., Qian Y., Yang S.* Development of a full CO<sub>2</sub> Capture process based on the rectisol wash technology // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016. V. 55. № 21. P. 6186–6193. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00747>
31. *Kim I.H., Kang B.J., Yoon E.S.* Design modification study on DME direct synthesis technology // *Proceedings of the 11<sup>th</sup> International Symposium on Process Systems Engineering*, 15–19 July 2012, Singapore
32. *Cho W.* KOGAS DME activities for commercialization // 7<sup>th</sup> Asian DME Conference. November, 16, 2011.
33. Air Products & Chemicals, Inc. and Eastman Chemical Company. Topical Report. Liquid phase dimethyl ether demonstration in the LaPorte alternative fuels development unit. 2001. 176 pp.
34. *Dybkjaer I., Hansen J.B.* Large-scale production of alternative synthetic fuels from natural gas // *Natural Gas Conversion IV Studies in Surface Science and Catalysis.* 1997. V. 107. P. 99–115. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(97\)80322-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(97)80322-9)
35. *Jones G.R., Holm-Larsen H., Romani D., Sills R.A.* DME for power generation fuel: supplying India's southern region // *Petrotech-2001.* New Delhi. India. 2001
36. *Voss B., Joensen F., Hansen J.B.* Preparation of fuel grade dimethyl ether // *Patent US № 5908963.* Publ. 1999.
37. *Мадсен Й.* Способ получения диметилового эфира // Патент РФ № 2469017. Оpubл. 2010.
38. *Роструп-Нильсен Т., Мадсен Й.* Способ получения продукта диметилового эфира (варианты) // Патент РФ № 2008149042. Оpubл. 2010.
39. *Siebrand T.A., Vvan der Ham Aloysius G., Van Hessem Marco R.* Method for the preparation of dimethyl ether // *Patent WO № 9921814.* Publ. 1997.
40. *Becker K., Holm R., Kohl G., Schmidt G., Timm D.* Direct preparation of dimethyl ether from synthesis gas with controllable purity, useful for aerosols or for domestic and industrial heating // *Patent DE № 4222655.* Publ. 1994.
41. *Fujimoto K., Mizuguchi M., Ogawa T., Ohno Y., Ono M., Shikada T.* Method and apparatus for producing dimethyl ether // *Patent US № 6147125.* Publ. 2000.
42. *Мысов В.М., Ионе К.Г., Пармон В.Н.* Способ получения моторных топлив из углеродсодержащего сырья // Патент РФ № 2143417. Оpubл. 1998.
43. *Бодзано А.* Интеграция способа конверсии оксигенатов в олефины с прямым синтезом диметилового эфира // Патент РФ № 2011103176. Оpubл. 2012.
44. *Kortbeek A.G.T., Scheffer B.* Production of dimethylether // *Patent GB № 2253623.* Publ. 1992.
45. *Mevawala Ch., Jiang Y., Bhattacharyya D.* Plant-wide modeling and analysis of the shale gas to dimethyl ether (DME) process via direct and indirect synthesis routes // *Applied Energy.* 2017. V. 204. P. 163–180. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.06.085>
46. *Розовский А.Я., Лин Г.И., Котельников В.Н., Майду-ров Н.П., Петров В.Н., Бранд Б.Б., Махлин В.А.* Комплексный способ производства диметилового эфира из углеводородных газов // Патент РФ № 2220939. Оpubл. 2002.
47. *Zhang Y., Zhang S., Benson T.* A Conceptual design by integrating dimethyl ether (DME) production with tri-reforming process for CO<sub>2</sub> emission reduction // *Fuel Processing Technology.* 2015. V. 131. P. 7–13. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.11.006>
48. *Parvez A.M., Mujtaba I.M., Hall P., Lester E.H., Wu T.* Synthesis of bio-dimethyl ether based on carbon dioxide-enhanced gasification of biomass: process simulation using aspen plus // *Energy Technol.* 2016. V. 4. P. 526–535. <https://doi.org/10.1002/ente.201500349>
49. *Peral E., Martin M.* Optimal production of dimethyl ether from switchgrass-based syngas via direct synthesis // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. V. 54. P. 7465–7475. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b00823>
50. *Хаджиев С.Н., Колесниченко Н.В., Лин Г.И., Маркова Н.А., Букина З.М., Ионин Д.А., Графова Г.М.* Способ получения экологически чистого высокооктанового бензина // Патент РФ № 2442767. Оpubл. 2012.
51. *Magomedova M.V., Galanova E.G., Afokin M.I., Kirp-nis M.A., Matieva Z.M., Maksimov A.L.* Design and operation of a pilotplant for syngas to low-aromatic gasoline via DME // *J. Nat. Gas. Sci. Eng.* 2020. V. 78. P. 103288. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2020.103288>
52. *Haldor Topsoe A.* // S. EUR 11808 Selective hydrocarbon synthesis. Demonstration project. 1988. P. 23.
53. *Мысов В.М., Степанов В.Г., Ионе К.Г.* Способ получения углеводородных бензиновых фракций из синтез-газа // Патент РФ № 2339603. Оpubл. 2008.