

УДК 542.973:544.478-03:547.31/-39

ДИМЕТИЛОВЫЙ ЭФИР В ПРОЦЕССЕ ПЕРЕРАБОТКИ ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА В СМЕСЬ СИНТЕТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

© 2016 г. **Н. А. Маркова**, **З. М. Букина***, **Д. А. Ионин**, **Н. В. Колесниченко**, **С. Н. Хаджиев**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

**E-mail: bukina@ips.ac.ru*

Поступила в редакцию 15.09.2015 г.

Разработка одностадийного синтеза диметилового эфира (ДМЭ) из синтез-газа дает возможность получения углеводородов непосредственно из ДМЭ. Исследовано влияние природы и концентрации компонентов парогазовой смеси, поступающей на стадию получения жидких углеводородов из ДМЭ, на активность и селективность цинк-палладиевого цеолитного катализатора. Показано, что увеличение концентрации ДМЭ в реакционном потоке более 20 об. % приводит к снижению конверсии ДМЭ и селективности по бензину, а также росту образования побочных продуктов. Присутствие в составе парогазовой смеси таких компонентов, как H_2 , CO , H_2O обеспечивает высокую стабильность каталитической системы. При переходе от проточного к проточно-циркуляционному режиму селективность катализатора по бензину увеличивается, снижается образование дурола и наблюдается уменьшение степени зауглероживания поверхности катализатора.

Ключевые слова: попутный газ, синтез-газ, диметиловый эфир, оксигенаты, синтетические углеводороды, легкий газовый конденсат, цеолитный катализатор.

DOI: 10.7868/S0028242116060162

Важным моментом в решении проблемы утилизации попутного нефтяного газа (ПНГ) газа является возможность создания модульных установок по его переработке непосредственно на нефтяных месторождениях в жидкие синтетические углеводороды. Традиционный процесс переработки углеродсодержащего сырья на цеолитных катализаторах в смесь жидких синтетических углеводородов включает в качестве основных три стадии: получение синтез-газа (смесь CO и H_2), синтез метанола ($MeOH$) [1] и превращение метанола в углеводороды. ДМЭ в таких процессах является невыделяемым интермедиатом на стадии превращения метанола в углеводороды [2–5].

Использование ПНГ в качестве сырья для получения жидких синтетических углеводородов требует не только поиска каталитических систем и выбора оптимальных условий процесса, но и разработки универсальной технологии их высокоселективного получения из углеродсодержащего сырья через ДМЭ без его промежуточного выделения. Разработка одностадийного производства ДМЭ из синтез-газа (СИ-газ), которое является более эффективным по сравнению с синтезом метанола [6], обеспечивает возможность получения углеводородов непосредственно из ДМЭ. Производительность этого процесса выше, поскольку в ходе превращения ДМЭ в продуктах не накапливается большое количество во-

ды, реагирующей с CO с образованием CO_2 и H_2 и, соответственно, существенно снижаются энергозатраты на стадии отделения бензина от водной фракции. Вместе с тем практически не изучено влияние многих факторов на закономерности синтеза углеводородов из ДМЭ, в особенности при совмещенной схеме синтеза ДМЭ и жидких углеводородов в едином реакционном контуре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез углеводородов проводили на микропилотной установке высокого давления при температуре $340^\circ C$, давлении 10 МПа (рис. 1). Установка состоит из двух реакторов – синтеза ДМЭ из CO и H_2 и синтеза углеводородов, объединенных общим контуром. Как видно из схемы, реакторы 1 и 2 могут работать, как в автономном режиме, независимо друг от друга, так и совместно. При синтезе углеводородов в автономном режиме в качестве сырья используют модельную смесь, содержащую ДМЭ.

По данной схеме синтез углеводородов осуществляли в проточном режиме (1) и в проточно-циркуляционном режиме (2). В качестве катализатора синтеза жидких углеводородов использовали цинк-палладиевый катализатор на основе высококремнистого цеолита типа ZSM-5, разработанный для получения высокооктанового бензина из сырья, содержащего ДМЭ [7, 8]. Катали-

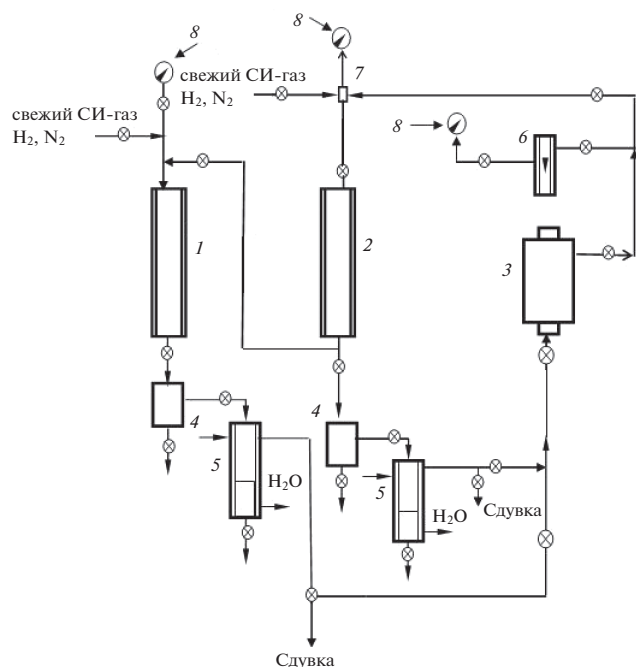


Рис. 1. Схема получения бензина из синтез-газа через ДМЭ: 1 – реактор синтеза ДМЭ; 2 – реактор синтеза углеводородов; 3 – циркуляционный насос; 4 – воздушный холодильник; 5 – приемник-конденсатор-сепаратор; 6 – реометр; 7 – смеситель-тройник; 8 – манометры.

затвор загружали в реактор 2 синтеза углеводородов и проводили активацию его в токе водорода при 380°C в течение 2 ч. Затем температуру снижали до рабочей (340°C) и подавали либо парогазовую смесь, образующуюся из CO и H₂ на первой стадии в реакторе 1 синтеза оксигенатов, которая содержит ДМЭ, метанол, непрореагировавшие CO и H₂, CO₂ и H₂O, либо модельную смесь, содержащую эти компоненты при работе реактора 2 в автономном режиме.

В ходе экспериментов непосредственно измеряли следующие параметры: расход входящего и выходящего из реактора синтеза газа в л/ч, температуру в реакторе (°C), давление в реакторе (МПа). Каждые 4 ч из приемников-сепараторов сливали жидкие продукты реакции, измеряли объем водного и масляного слоя. Принятая методика испытаний активности позволяла контролировать стабильность работы катализатора в течение всего периода испытаний. По окончании испытаний определяли массу и объем водного и органического слоя жидкого продукта синтеза.

Процесс получения углеводородов из ДМЭ включает реакции дегидратации эфира с образованием олефинов, олигомеризации и олигоциклизации олефинов, алкилирования олефинов и ароматических углеводородов, крекинга и перераспределения водорода [9–11]. В результате по-

лучается смесь газообразных и жидких углеводородов разной молекулярной массы и различного строения (парафиновые, ароматические и циклические углеводороды), а также реакционная вода.

Отходящие из реактора газы помимо входящих и не прореагировавших азота, CO и CO₂, содержат алканы и олефины C₁–C₄, а также небольшие количества углеводородов C₅–C₇. Анализ сдуваемого газа проводили на хроматографе Chrom-5 с использованием комбинированной набивной колонки с сорбентом Полисорб-1, модифицированным Carbowax-3000 в режиме программированного подъема температуры колонки от 50 до 180°C; детектор ПИД. Точность определения концентрации отдельных компонентов газовой смеси не ниже 5 отн. %

Содержание CO, CO₂ и CH₄ в исходном и отходящем газе определяли на колонке, заполненной активированным углем (СТК). Анализ проводили на хроматографе Кристалл-2000М, детектор – катарометр. Содержание метанола и воды в газе, а также метанола в воде определяли на колонке Rogarac при 90°C. Точность определения – не ниже 5 отн. %. Анализ смеси жидких углеводородов проводили на хроматографе “Кристаллюкс 4000М” с ПИД на капиллярной колонке Petrocol DH (100 м × 0.25 мм × 0.5 мкм) в режиме программирования температуры (35–250°C, скорость нагрева 2°/мин), газ-носитель – гелий (скорость – 2 мл/мин). Полученные хроматограммы обрабатывали с помощью программы NetChromWin. По результатам экспериментов проводили расчет конверсии оксигенатов и селективности по жидким углеводородам.

На основании анализа исходного газа, содержащего CO, CH₄, CO₂, ДМЭ, H₂O и азота и выходящего газа, а также реакционной воды на содержание ДМЭ рассчитывали конверсию ДМЭ – $X_{\text{ДМЭ}} : X_{\text{ДМЭ}} = (V_{\text{об.вх}} \times \text{ДМЭ}_{\text{вх}} - V_{\text{об.вых}} \times \text{ДМЭ}_{\text{вых}}) / V_{\text{об.вх}} \times \text{ДМЭ}_{\text{вх}}$. Количество образовавшейся воды вычисляли по разнице количества на выходе из реактора, определенной по массе, и воды, входящей в реактор, определяемой хроматографически. Общее количество углеводородов вычисляли для всего времени испытаний по результатам анализа газообразных и жидких углеводородов. Количество углеводородов в газовой фазе рассчитывали, суммируя индивидуально определяемые углеводороды (для метана, этана и этилена) и группы углеводородов C₃, C₄, C₅, C₆, C₇ и C₈.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В зависимости от источника и способа получения (паровой риформинг или парциальное окисление метана ПНГ, производство биогаза) СИ-газ, поступающий на стадию синтеза ДМЭ, характеризуется различным соотношением H₂/CO

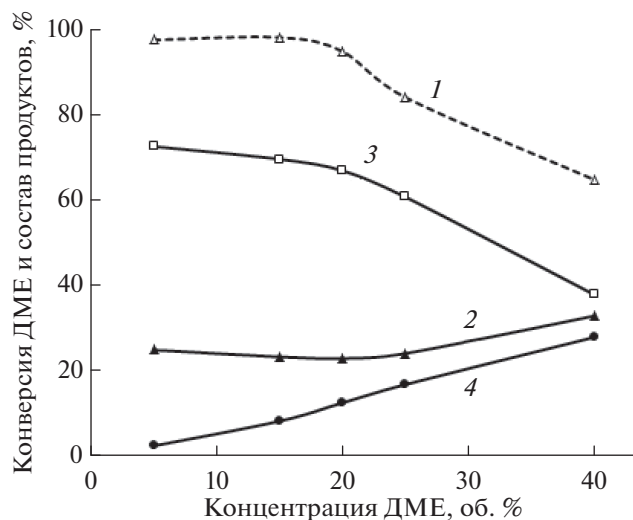


Рис. 2. Влияние концентрации ДМЭ в азоте на его конверсию и выход продуктов. Катализатор Pd/Zn/НЦВМ, $T = 340^{\circ}\text{C}$, $P = 10 \text{ МПа}$. 1 – конверсия ДМЭ, 2 – выход $\text{C}_1\text{--C}_4$ -углеводородов, 3 – выход C_{5+} -углеводородов, 4 – выход CO , CO_2 , MeOH .

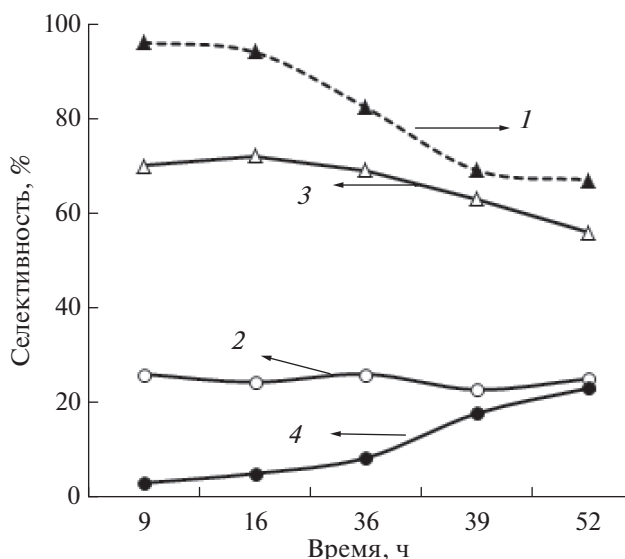


Рис. 3. Стабильность катализатора в среде ДМЭ–азот (ДМЭ 20 об. %). Катализатор Pd/Zn/НЦВМ, $T = 340^{\circ}\text{C}$, $P = 10 \text{ МПа}$, весовая скорость по ДМЭ 2 ч^{-1} , объемная скорость по отдуву 1000 ч^{-1} . 1 – конверсия ДМЭ, 2 – выход $\text{C}_1\text{--C}_4$ -углеводородов, 3 – выход C_{5+} -углеводородов, 4 – выход CO , CO_2 , MeOH .

и различной степенью разбавления инертными газами. Поэтому на стадии получения жидких углеводородов из ДМЭ необходимо было исследовать влияние природы и концентрации компонентов парогазовой смеси, сопутствующих ДМЭ, а также концентрации ДМЭ на каталитические свойства цеолитного катализатора.

С этой целью были проведены исследования в автономной установке в проточном режиме (1) с использованием в качестве газовой среды азот.

Первоначально было исследовано влияние концентрации ДМЭ на активность и селективность цинк-палладиевого цеолитного катализатора. В этом случае в реактор синтеза углеводородов подавали ДМЭ, концентрация в реакционной смеси которого менялась в интервале 5–40 об. %. Полученные результаты представлены на рис. 2.

Как видно из рисунка, увеличение концентрации ДМЭ с 5 до 20% практически не влияет на конверсию и селективность катализатора по жидким продуктам. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к снижению конверсии ДМЭ. При этом происходит уменьшение селективности по жидким продуктам и рост образования побочных продуктов (MeOH , CO , CO_2).

Исследование стабильности каталитических свойств изучаемого цеолитного катализатора (рис. 3) показало, что катализатор сохраняет свои свойства только в течение 20–25 ч и затем происходит постепенная дезактивация катализатора. Она сопровождается снижением конверсии ДМЭ и уменьшением выхода жидких продуктов. Возрастает доля побочных продуктов (MeOH , CO , CO_2) и наблюдается повышенное коксоотложе-

ние на катализаторе (количество кокса, образующегося на катализаторе, достигает $\sim 10 \text{ мас. \%}$).

Известно, что водород восстанавливает металлы 8 группы из неактивных оксидных форм и, вероятно, присутствие его в парогазовой смеси может стабилизировать палладий в активной форме. На рис. 4 представлены данные по распределению продуктов в зависимости от концентрации водорода в парогазовой смеси. Как видно, с ростом концентрации водорода несколько снижается выход углеводородов C_{5+} , а выход газа (углеводороды $\text{C}_1\text{--C}_4$) возрастает. Стабильность активности и селективности катализатора достигается при концентрации $\text{H}_2 \geq 15\% \text{ об.}$ Он сохраняет свои свойства в течение более 70 ч.

В условиях синтеза бензина из CO и H_2 через ДМЭ без промежуточного выделения последнего парогазовая смесь всегда содержит непрореагировавший оксид углерода и побочные продукты: CO_2 , H_2O , а в некоторых случаях MeOH . Кроме того, в ходе реакции ДМЭ может подвергаться разложению с образованием CO или CO_2 , а под воздействием воды гидратироваться с образованием метанола.

Для изучения влияния содержания в реакционной смеси оксида и диоксида углерода к смеси азот–водород были добавлены CO и CO_2 . Из представленных в табл. 1 данных видно, что добавление в систему этих компонентов препятствует побочным превращениям ДМЭ. Исследование влияния концентрации этих компонентов

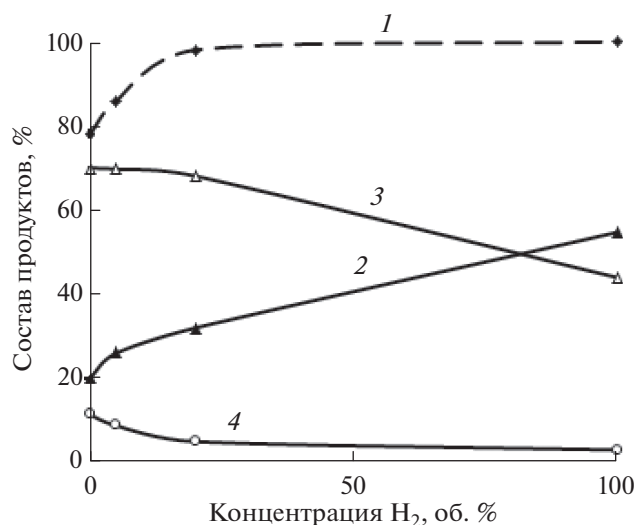


Рис. 4. Влияние содержания водорода в реакционной смеси на активность и селективность катализатора Pd/Zn/НЦВМ в среде ДМЭ–азот–водород (ДМЭ 20 об. %): $T = 340^\circ\text{C}$, $P = 10$ МПа, весовая скорость по ДМЭ 2 ч^{-1} , объемная скорость по отдуву 1000 ч^{-1} . Данные приведены для 50 ч испытаний катализатора. 1 – конверсия ДМЭ, 2 – выход C_1 – C_4 -углеводородов, 3 – выход C_5+ -углеводородов, 4 – выход CO , CO_2 , MeOH .

показало, что катализатор сохраняет свои свойства при содержании CO и CO_2 в пределах 10–25 об. %.

Было исследовано также влияние содержания воды в реакционной смеси на активность и селективность катализатора Pd-Zn/НЦВМ, которое показало, что в пределах концентраций 2–5 об. % вода оказывает дополнительное стабилизирующее влияние на его каталитические свойства. Дальнейшее повышение содержания воды в реакционном потоке приводит к увеличению выхода газообразных продуктов. Дополнительное введение в зону реакции метанола в концентрациях более 5 об. % приводит к увеличению выхода метана и увеличению содержания ароматических углеводородов в составе получаемого жидкого продукта.

Таблица 1. Влияние содержания в реакционной смеси оксида и диоксида углерода (катализатор Pd-Zn/НЦВМ, $T = 340^\circ\text{C}$, $P = 10$ МПа, весовая скорость по ДМЭ 2.2 ч^{-1}). Данные приведены для 50 ч испытаний катализатора

Состав сопутствующего газа, об. %	Состав продуктов реакции, мас. %		
	углеводороды C_{5+}	газ C_1 – C_4	CO , CO_2 , MeOH
$\text{N}_2 - 80$, $\text{H}_2 - 20$	62	32	6
$\text{N}_2 - 60$, $\text{H}_2 - 20$	68	32	0
$\text{CO} - 10$, $\text{CO}_2 - 10$			

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод, что в довольно широком интервале концентраций изученные компоненты (H_2 , CO , CO_2 , H_2O и MeOH) не оказывают негативного влияния на процесс. Напротив, присутствие в составе парогазовой смеси, поступающей в реактор синтеза бензина, таких компонентов, как H_2 , CO , H_2O является необходимым условием, обеспечивающим высокую стабильность каталитической системы. Это связано, по-видимому, с тем, что каждый из этих компонентов вносит свой вклад в снижение дезактивации активных центров и понижает образование продуктов уплотнения. По-видимому, присутствие H_2 в парогазовой смеси стабилизирует палладий в активной форме. Пары воды оказывают дополнительное стабилизирующее влияние на работу катализатора, вероятно обеспечивая постоянное отведение с поверхности катализатора прекурсоров продуктов уплотнения.

С учетом полученных данных, разработанный катализатор Pd-Zn/НЦВМ был испытан в проточном режиме (1) при совместной работе двух последовательно соединенных реакторов в следующих условиях: $T = 340^\circ\text{C}$, $P = 10$ МПа, весовая скорость по оксигенатам 2.2 – 2.4 ч^{-1} ; состав газа, входящего в реактор синтеза бензина, в об. %: 15 CO , 15 N_2 , 10 CO_2 , 40 H_2 , 20 ДМЭ. Результаты испытаний показали, что катализатор сохраняет высокую активность (конверсия ДМЭ 98–99%) в течение длительного времени (более 700 ч).

Однако при этом было отмечено невысокая селективность в отношении образования жидких углеводородов (55–60%) и повышенное содержание дурола (до 12%). Кроме того, наблюдается интенсивное образование углеродистых отложений на поверхности катализатора (количество кокса, образующегося на катализаторе ~7 мас. %).

С целью повышения селективности катализатора в отношении образования жидких углеводородов было проведено дополнительное модифицирование катализатора компонентом, усиливающим кислотные свойства цеолита, а именно цирконием в количестве 0.5 мас. % из водного раствора азотнокислого цирконила.

В табл. 2 представлены сравнительные результаты, полученные при испытаниях катализаторов Pd-Zn/ЦВМ (образец №1) и Pd-Zr-Zn/ЦВМ (образец № 2) на установке получения бензина из синтез-газа через ДМЭ в проточном режиме (1) при совместной работе двух последовательно соединенных реакторов.

Как видно из приведенных данных, при увеличении весовой скорости подачи оксигенатов, которая изменялась за счет изменения объема сдуваемого газа, наблюдается повышение селективности катализатора Pd-Zn/ЦВМ по жидким углеводородам (от 50.0 до 58.0% на сумму углево-

Таблица 2. Получение бензина из CO и H₂ через ДМЭ (состав газа, входящего в реактор синтеза бензина, в об. %: 15 CO, 15 N₂, 10 CO₂, 40 H₂, 20 ДМЭ) в проточном режиме (1) в присутствии Pd-Zn/ЦВМ и Pd-Zr-Zn/ЦВМ (образец № 1 и образец № 2 соответственно)

№ пп	Образец	Весовая скорость по ДМЭ и MeOH, ч ⁻¹	Конверсия CO, мас. %	Конверсия CO в CO ₂ , мас. %	Конверсия CO в углеводороды C ₅₊ , мас. %	Состав жидких углеводородов			
						изо-парафины	n-парафины	цикло-парафины	ароматические соединения (дуrol)
1	№ 1	1.2	91.0	18.0	50.0	58.5	4.5	7.5	29.5 (12)
2	№ 1	1.8	96.0	18.5	58.0	53.0	4.5	10.0	28.0 (8)
3	№ 2	1.8	92.0	17.5	62.5	57.0	6.5	9.5	22.0 (7)

Таблица 3. Получение бензина из CO и H₂ через ДМЭ в проточно-циркуляционном режиме (2) в присутствии катализаторов Pd-Zn/НЦВМ и Pd-Zr-Zn/ЦВМ (образец № 1 и образец № 2 соответственно) (КЦ – кратность циркуляции)

Образец, №	КЦ	Весовая скорость по оксигенатам, ч ⁻¹	Конверсия CO, мас. %	Конверсия CO в CO ₂ , мас. %	Конверсия CO в газ C ₁ –C ₄ , мас. %	Конверсия CO в жидкие продукты, мас. %
1	10	2.4	65	10.5	29.0	60.5
1	6	2.4	81	11.5	19.0	70.0
2	10	2.4	83	11.0	23.0	65.0
2	6	2.4	84	11.5	19.5	69.5
1	10	1.2	78	10.5	23.0	67.0
1	6	1.2	86	11.0	18.0	71.0
2	10	1.2	76	9.5	24.0	66.5
2	6	1.2	86	11.0	18.5	70.5

дородов) и снижение содержания дуrolа в получаемом продукте от 12 до 8%.

В одинаковых условиях испытания катализатор Pd-Zr-Zn/ЦВМ является более селективным в отношении образования жидких углеводородов по сравнению с катализатором Pd-Zn/ЦВМ (рост с 58.0 мас. % до 62.5 мас. %). Кроме того, продукт, полученный в его присутствии, характеризуется повышенным содержанием изо-парафинов и меньшим содержанием ароматических соединений, хотя содержание дуrolа в продукте меняется незначительно.

С целью снижения содержания дуrolа в продуктах реакции катализаторы были испытаны в проточно-циркуляционном режиме (2) на установке, состоящей из двух последовательно соединенных реакторов 1 и 2 (табл. 3 и 4).

Как видно из представленных результатов, в условиях циркуляции при близких весовых скоростях по оксигенатам идет уменьшение образования диоксида углерода (ср. данные табл. 2 и табл. 3). Его содержание в продуктах реакции снижается от 18.5 до 10–11%. На выходе из реак-

тора синтеза углеводородов в продуктах синтеза (жидких и газообразных) ДМЭ не обнаружен – он полностью превращается в углеводороды. При переходе к опытам с циркуляцией газа заметно возрастает селективность образования бензина. Одновременно значительно меняется групповой состав образующихся углеводородов (табл. 4).

При переходе от проточного (1) к проточно-циркуляционному (2) режиму содержание ароматических соединений в полученном продукте уменьшается от 28 до 18%, и наблюдается резкое снижение содержания дуrolа в бензине от 8 до 1.5 мас. % (табл. 4 и рис. 5). Увеличение кратности циркуляции, которая определяется отношением объема всего входящего в реактор синтеза оксигенатов газа (суммарный объем свежего синтез-газа и циркулирующего газа) к объему свежего синтез-газа, от 6 до 10 приводит к некоторому снижению селективности по жидким углеводородам (табл. 3).

Катализатор Pd-Zn/НЦВМ был испытан в течение длительного времени на установке получения бензина из синтез-газа через ДМЭ в проточно-циркуляционном режиме (2) в условиях: $T = 340^\circ\text{C}$, $P =$

Таблица 4. Состав бензина, полученного из СО и Н₂ через ДМЭ в проточном (1) и проточно-циркуляционном режиме (2) в присутствии катализаторов Pd-Zn/НЦВМ и Pd-Zr-Zn/ЦВМ (образец № 1 и образец № 2 соответственно)

Образец, №	КЦ	Конверсия СО в бензин, %	Состав бензина, мас. %			
			изо-парафины	n-парафины	циклопарафины	аромат. УВ (дурол)
№ 1	0	58.0	53	5.0	10.0	28 (8)
№ 2	0	62.5	57	6.5	9.0	22 (7)
№ 1	6	70.0	65	8.0	6.0	18 (1.5)
№ 2	6	69.5	67	5.5	6.5	19.5 (1.8)

= 10 МПа, весовая скорость по оксигенатам 1.2–1.8 ч⁻¹, состав свежего синтез-газа, входящего в реактор синтеза оксигенатов (об. %): (N₂-5), (СО-33), (СО₂-3), (Н₂-59), объем сдуваемого газа 10 л/ч. Было показано, что катализатор в течение более 500 ч непрерывной работы сохраняет высокую активность (конверсия ДМЭ–99.5–99.9%) и селективность (75–80% на сумму получаемых углеводородов). Кроме того, при переходе от проточного к проточно-циркуляционному режиму наблюдается уменьшение степени зауглероживания поверхности катализатора (количество кокса, образующегося за весь период испытаний на катализаторе, не более 2 мас. %).

Таким образом, проведение процесса в проточно-циркуляционном режиме работы установки синтеза бензина из СО и Н₂ через ДМЭ обеспечивает как высокую селективность действия цинк-палладиевого цеолитного катализатора в образовании жидких углеводородов (~80 мас. %), так и его стабильность (более 500 ч работы). Группой

повой углеводородный состав полученной смеси жидких углеводородов близок к наблюдаемому в легком газовом конденсате, – высокое содержание суммы изо-парафиновых и n-парафиновых углеводородов. Бензол практически не образуется, а содержание дурола незначительное.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы” при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России (уникальный идентификатор проекта RFMEFI60714X0025).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шелдон Р.А. Химические продукты на основе синтез-газа / Под ред. Локтева С.М. М.: Химия, 1987. 247 с.
2. Methanol Technology and Application in Motor Fuels / Ed. by Paul J.K. / Noyes Data Corporation, Park Ridge, N. Jersey, USA, 1978. 466 p.
3. Розовский А.Я. // Кинетика и катализ. 2003. Т. 44. № 3. С. 391.
4. Розовский А.Я. // Журн. Химия в интересах устойчивого развития. 2005. № 13. С. 701.
5. Moller F., Marschner F., Supp E., Boll W., Cornelius G. (Metallgesellschaft Aktiengesellschaft). Recycling, using methanol intermediate // US Patent № 4263141 (1981).
6. Розовский А.Я., Лин Г.И., Соболевский В.С. // Патент РФ № 2218988. 2002.
7. Сливинский Е.В., Колесниченко Н.В., Маркова Н.А., Букина З.М., Розовский А.Я., Лин Г.И., Колбановский Ю.А., Платэ Н.А. // Патент РФ № 2248341. 2005.
8. Хаджиев С.Н., Колесниченко Н.В., Маркова Н.А., Букина З.М., Ионин Д.А., Графова Г.М., Лин Г.И. // Патент РФ № 2442767. 2010.
9. Китаев Л.Е., Букина З.М., Ющенко В.В., Ионин Д.А., Колесниченко Н.В., Хаджиев С.Н. // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 3. С. 396.
10. Chang C.D., Silvestri A.J. The conversion of methanol and other O-compounds to hydrocarbons over zeolite catalysts // J. Catal. 1977. V. 47. № 2. P. 249.
11. Stoker M. // Microporous and Mesoporous Materials. 1999. V. 29. P. 3.
12. Chang C.D., Chu C.T.-W., Socha R.F. // J. Catal. 1984. V. 86. P. 289.

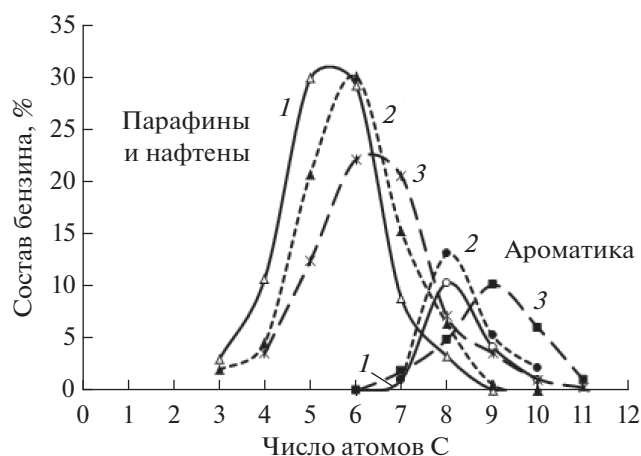


Рис. 5. Состав жидкого продукта, полученного на катализаторе Pd-Zn/ЦВМ: 1 – кратность циркуляции 10; 2 – кратность циркуляции 6; 3 – кратность циркуляции 0 (проточный режим)