

УДК 542.973:544.478-03:547.31/-39

Zn-МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНО-ZSM-5 ЦЕОЛИТЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ SEED-INDUCED: ВЗАИМОСВЯЗЬ ТЕКСТУРНЫХ, КИСЛОТНЫХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В КОНВЕРСИИ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА В УГЛЕВОДОРОДЫ

© 2017 г. Ke Zhang¹, С. А. Курумов², Xiaofang Su¹, Ю. М. Снатенкова², З. М. Букина², Н. В. Колесниченко², Wei Wu^{1, *}, С. Н. Хаджиев^{2, *}

¹National Center for International Research on Catalytic technology, School of Chemistry and Material Sciences, Heilongjiang University, Harbin, Heilongjiang, China

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 05.09.2017 г.

Изучено влияние способа введения катионов цинка и его содержания в нано-кристаллическом цеолите типа ZSM-5 на его физико-химические и каталитические свойства в конверсии диметилового эфира (ДМЭ) в смесь жидких синтетических углеводородов (УВ). Цинк вводился в состав катализаторов как на стадии синтеза (*in situ*) цеолита (Zn_nAl_mNZ5), так и методом ионного обмена ($ZnNZ5$). Использование нано-кристаллических Zn_nAl_mNZ5 -цеолитов позволяет получать смесь жидких УВ с высокой селективностью не ниже 90%, при этом жидкие УВ содержат свыше 70% *изо*-парафинов и небольшое количество ароматических соединений. При увеличении содержания цинка в цеолите Zn_nAl_mNZ5 от 0.9 до ~3% увеличивается содержание метанола в водной фазе жидкого продукта, при этом селективность по жидким УВ увеличивается, а в составе смеси незначительно повышается содержание ароматических и непредельных УВ. В присутствии катализатора $ZnNZ5/Al_2O_3$, в состав которого Zn введен ионным обменом, содержание метанола в водной фазе, а также содержание ароматических соединений в составе смеси жидких УВ значительно выше. Нано-цеолиты Zn_nAl_mNZ5 обладают более развитой внешней поверхностью, большим содержанием мезопор, высокой кислотностью.

Ключевые слова: цеолит, нано-размерные кристаллы, цеолитный катализатор, диметиловый эфир, жидкие углеводороды.

DOI: 10.7868/S002824211706017X

Появление первого промышленного процесса получения жидкого топлива из метанола компании Mobil Corp, названного MTG-процессом (methanol-to-gasoline), стало началом развития технологий превращения синтез-газа в искусственное топливо через метанол [1–3]. На сегодняшний день большой интерес вызывают работы по конверсии ДМЭ в УВ [4–9]. Данные процессы отличаются благоприятной термодинамикой и меньшим выходом CO_2 .

В процессах получения УВ из оксигенатов используются катализаторы на основе цеолита ZSM-5, которые в водородной форме без дополнительного модифицирования активны в превращении низших УВ (дегидрирование, олигомеризация, ароматизация). Природа модификатора оказывает большое влияние на селективность катализатора в отношении образования тех или иных УВ. При этом важное значение имеют также

способ введения модификатора, его концентрация и условия предварительной обработки катализаторов [10–15]. Кроме того, на каталитические свойства цеолитных катализаторов оказывают влияние морфологические и текстурные свойства исходного цеолита [16].

В последнее время большое внимание исследователей привлекает использование нано-кристаллических цеолитов, которые имеют большую площадь наружной поверхности и лучшую доступность внутренних микропор, что обеспечивает снижение внутридиффузионного торможения и большую доступность активных центров цеолита для молекул реагентов [17, 18]. Кроме того, возможность прямого включения ионов металлов в решетку нано-кристаллического цеолита в процессе его синтеза (*in situ*) [19–23] является лучшим способом получения высокоэффективных катализаторов с высокой дисперсностью металла по всему объему катализатора.

В данной работе приводятся результаты изучения влияния способа введения катионов цинка в состав нано-кристаллического цеолита ZSM-5 и его содержания на физико-химические и каталитические свойства катализаторов превращения ДМЭ в смесь синтетических жидких УВ. Цинк вводился в состав катализаторов как на стадии синтеза (*in situ*) цеолита, так и методом ионного обмена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались нано-кристаллические цеолиты структурного типа ZSM-5 (Zn_nAl_mNZ5), с отношением $Si/Al = 20$ и разным содержанием цинка, который вводился на стадии синтеза цеолита *in situ*, а также нано-кристаллический цеолит HNZ5 ($Si/Al = 20$), в состав которого Zn вводился методом ионного обмена. Все цеолиты получены в Key Laboratory of Chemical Engineering Process & Technology for High-Efficiency Conversion, School of Chemistry and Material Sciences, Heilongjiang University, Harbin (China). В качестве связующего материала для приготовления катализаторов был использован псевдобемит ($AlOOH$). Содержание Al_2O_3 в готовом катализаторе составляло 20 мас. %. Цеолит смешивали с псевдобемитом и формовали в гранулы методом экструзии, высушивали и прокаливали при $500^\circ C$ в атмосфере воздуха в течение 4 ч.

Наноразмерные цеолиты Zn_nAl_mNZ5 были синтезированы по следующей методике: был приготовлен водный раствор из смеси тетрапропиламмоний гидроксида (ТРАОН), тетраэтоксисилана (ТЕОС) и алюмоизопропоксида (АІР) с молярным составом: $1Al_2O_3 : 40SiO_2 : 14.28ТРАОН : 433H_2O$. Данный раствор был подвергнут кристаллизации под действием микроволнового излучения при температуре $140^\circ C$ в течение 0.5 ч. Затем раствор прекурсора семян цеолита (5 вес. % по отношению к полученному гелю) был добавлен к раствору SiO_{2sol} , $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $NaAlO_2$, $NaOH$ и деионизированная вода при интенсивном перемешивании. Исходный гель имел следующий молярный состав: $200SiO_2 : mZnO : nAl_2O_3 : 96NaOH : 10000H_2O$ ($m = 2, n = 4; m = 4, n = 3; m = 6, n = 2$). Раствор был подвергнут кристаллизации в автоклаве из нержавеющей стали с тefлоновым покрытием при $180^\circ C$ в течение 20 ч. Полученный цеолит имеет формулу Zn_xAl_yNZ5 (где $x = 2, y = 8; x = 4, y = 6$ и $x = 6, y = 4$).

Наноразмерный цеолит без цинка был приготовлен по той же методике, но без добавления $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Полученный порошок был отделен центрифугированием, промыт дистиллированной водой и высушен при $100^\circ C$, прокален при $550^\circ C$ в течение 3 ч в муфельной печи с циркуляцией воздуха для удаления остатка темпла-

тов. Далее цеолит был подвергнут ионному обмену для получения Н-формы (HNZ5).

Данные рентгенофазового анализа (РФА) были получены на порошковом дифрактометре Bruker D8, $CuK\alpha$ излучение с длиной волны $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, напряжение 40 кВ, ток 40 мА.

Содержание Zn в образцах цеолита определяли с помощью атомно-адсорбционной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP) на приборе РЕОptima 8000.

Низкотемпературную адсорбцию-десорбцию молекулярного азота для исследования пористой структуры образцов осуществляли на установке Autosorb-1-MP (Quantachrome Instruments). Предварительно все образцы были вакуумированы при температуре $300^\circ C$ до 4×10^{-1} Па. Адсорбцию N_2 проводили при температуре $-197^\circ C$. Удельную поверхность рассчитывали по БЭТ при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.2$; распределение размера пор по десорбционной кривой методом ВЈН (Баррета-Джойнера-Халленды); общий объем пор определяли методом ВЈН при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.95$. Для определения удельной площади и объема микропор использовали метод Астахова-Дубинина.

Морфологию цеолитов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Hitachi S-4800 при 30 кВ. Порошки наносили на проводящий скотч, режимы съемки указаны на снимках.

Кислотные свойства цеолитов были изучены методом термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД- NH_3) на приборе УСГА-101 производства компании "УНИСИТ". Предварительно прокаленный на воздухе образец в количестве 100 мг помещали в кварцевый реактор. Образец прогревали в токе гелия при температуре $500^\circ C$ в течение 1 часа. После охлаждения образца до температуры $60^\circ C$ проводили его насыщение в токе аммиака в смеси с азотом, в течение 15 мин. Удаление слабосвязанного аммиака проводили при $70^\circ C$ в токе сухого гелия в течение 1 ч, после чего образец быстро охлаждали до комнатной температуры, и, пропуская через образец ток гелия (30 мл/мин), регистрировали кривые ТПД аммиака в режиме линейного подъема температуры до $800^\circ C$ со скоростью $8^\circ C/мин$. В качестве детектора использовался катарометр.

Методика проведения испытаний. Конверсию ДМЭ проводили в микропилотной проточно-циркуляционной установке при температуре $340^\circ C$ и давлении 10 МПа в среде водорода [24]. Ее основные узлы – реактор с двумя приемниками-сепараторами, узел смешения компонентов, циркуляционный насос и газовые часы. Катали-

затор синтеза углеводородов после загрузки в реактор подвергали восстановлению в течение 2-х ч в токе водорода при давлении 0.1 МПа и температуре 380°C, после чего температуру снижали до рабочей 340°C и подавали ДМЭ с весовой скоростью 2.7 ч⁻¹. После установления стационарного режима работы установки (24 ч) определяли массу и объем водного и масляного слоя жидкого продукта синтеза.

Отходящие из реактора газы (углеводороды C₁–C₅) анализировали на хроматографе Chrom-5 с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) с комбинированной набивной колонкой с сорбентом Полисорб-1, модифицированным Carbowax-3000. Анализ проводили в режиме программированного подъема температуры колонки от 50 до 180°C. Содержание оксидов углерода определяли на колонке, заполненной активированным углем (СТК). Анализ проводили на хроматографе Кристалл-2000М, детектор – катарометр. Содержание непрореагировавшего ДМЭ и воды в газе, а также метанола в воде определяли на колонке Рогарас при температуре 85°C. Точность определения концентрации отдельных компонентов газовой смеси не ниже 5 отн. %.

Анализ смеси жидких УВ проводили на хроматографе “Кристаллюкс 4000М” с ПИД на капиллярной колонке Petrosol DH (100 м × 0.25 мм × 0.5 мкм) в режиме программирования температуры (35–250°C, скорость нагрева 2°C/мин), газ-носитель – гелий (скорость – 2 мл/мин). Полученные

$$X_{\text{ДМЭ}} = (V_{\text{об,вх}} \times \text{ДМЭ}_{\text{вх}} - V_{\text{об,вых}} \times \text{ДМЭ}_{\text{вых}}) / V_{\text{об,вх}} \times \text{ДМЭ}_{\text{вх}}$$

где: $V_{\text{об,вх}}$, $V_{\text{об,вых}}$ – количество газа на входе и выходе из установки, л/ч, $\text{ДМЭ}_{\text{вх}}$, $\text{ДМЭ}_{\text{вых}}$ – концентрация ДМЭ на входе и выходе, об. %.

Селективность по бензину S рассчитывали по формуле:

$$S = \text{ДМЭ}_{\text{бензин}} / (\text{ДМЭ}_{\text{бензин}} + \text{ДМЭ}_{\text{газC}_1\text{–C}_4}) \times 100\%$$

где: $\text{ДМЭ}_{\text{бензин}}$ – количество бензина на превращенный ДМЭ, $\text{ДМЭ}_{\text{газC}_1\text{–C}_4}$ – количество газа C₁–C₄ на превращенный ДМЭ.

Общее количество УВ вычисляли для всего времени испытаний по результатам анализа газобразных и жидких УВ. Количество УВ в газовой фазе рассчитывали, суммируя индивидуально определяемые УВ (для метана, этана и этилена) и группы УВ C₃–C₇.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены данные РФА и атомно-адсорбционной спектроскопии для использованных в работе цинксодержащих цеолитов. Как видно из таблицы, все образцы имеют высокую степень кристалличности. Исключение составля-

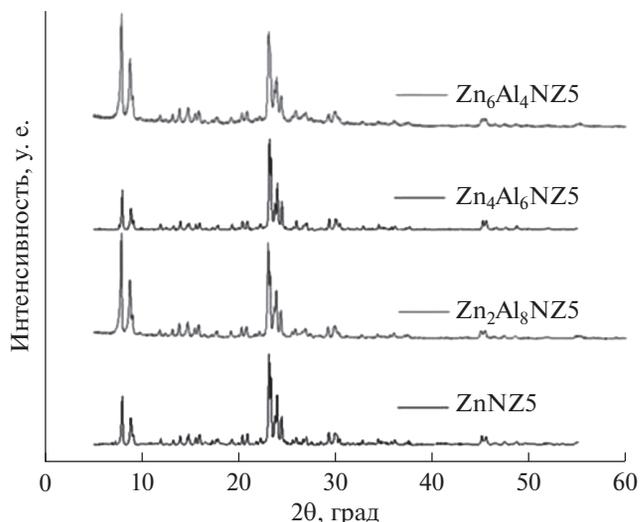


Рис. 1. Рентгенограммы использованных цеолитов.

хроматограммы обрабатывали с помощью программы NetChromWin. По результатам экспериментов проводили расчет конверсии ДМЭ и селективности по жидким УВ.

На основании анализа исходного газа, содержащего СО, СН₄, СО₂, ДМЭ, Н₂О и азота и выходящего газа, а также реакционной воды на содержание ДМЭ рассчитывали конверсию ДМЭ – $X_{\text{ДМЭ}}$:

ет цеолит Zn₆Al₄NZ5 с высоким содержанием цинка.

По данным, приведенным на рис. 1, все изученные образцы, независимо от способа модифицирования и содержания цинка, соответствуют кристаллографическому типу цеолита ZSM-5. Интенсивность пиков образцов Zn_nAl_mNZ5 уменьшается с увеличением количества введенного цинка, что указывает на незначительное уменьшение степени кристалличности (табл. 1),

Таблица 1. Характеристика использованных цеолитов Zn-ZSM-5

№ пп	Образец	Zn, %	Степень кристалличности, %
1	Zn ₂ Al ₈ NZ5	0.93	99
2	Zn ₄ Al ₆ NZ5	1.87	96
3	Zn ₆ Al ₄ NZ5	2.84	80
4	ZnNZ5	2.90	89

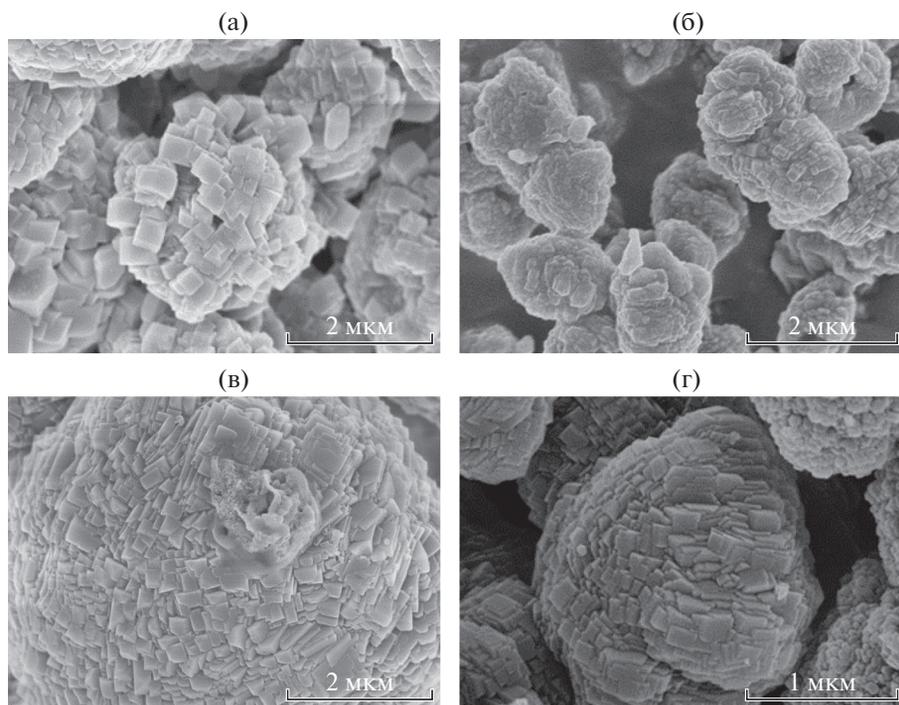


Рис. 2. Микроснимки использованных цеолитов: (а) Zn_2Al_8NZ5 ; (б) Zn_4Al_6NZ5 ; (в) Zn_6Al_4NZ5 ; (г) $ZnNZ5$.

вызванное, по всей видимости, формированием внекаркасных соединений.

По данным СЭМ (микрофотографии СЭМ представлены на рис. 2), частицы порошкообразных цеолитов Zn_nAl_mNZ5 и $ZnNZ5$, отличаются как по форме (из-за наличия сростков кристаллов), так и по размеру кристаллов.

Микрофотографии образцов цеолитов Zn_nAl_mNZ5 показывают наличие агломератов с нерегулярной блочной морфологией, состоящих из кристаллитов с размером 50–100 нм, что свидетельствует о том, что синтезированные цеолиты являются наноразмерными материалами.

Кривые адсорбции–десорбции азота приведены на рис. 3. Для всех образцов Zn_nAl_mNZ5 на кривых адсорбции наблюдается ярко выраженный гистерезис в интервале относительных давлений (p/p_0) 0.4–1.0, указывающий на наличие мезо- и макропор и характеризующий капиллярную конденсацию в мезопорах, сообщающихся с окружающей средой через микропоры. Наличие гистерезиса в области $P/P_0 = 0.4–0.9$, а также его отсутствие в области больших относительных давлений, свидетельствует об ограниченном соединении пористой системы с внешней поверхностью кристалла цеолита.

Как видно из данных, представленных в табл. 2, площадь поверхности и объем пор цинк-содержащих цеолитов тесно связаны с содержанием цинка, с увеличением которого удельная

поверхность и объем пор уменьшаются. Возможная причина этого – образование определенного количества аморфных соединений в объеме цеолита, которые блокируют микропоры цеолита. Образцы Zn_6Al_4NZ5 и $ZnNZ5$ с содержанием ~3% цинка отличаются наименьшим общим объемом пор и объемом микро- и мезопор.

Данные по количеству десорбированного аммиака и распределению кислотных центров по

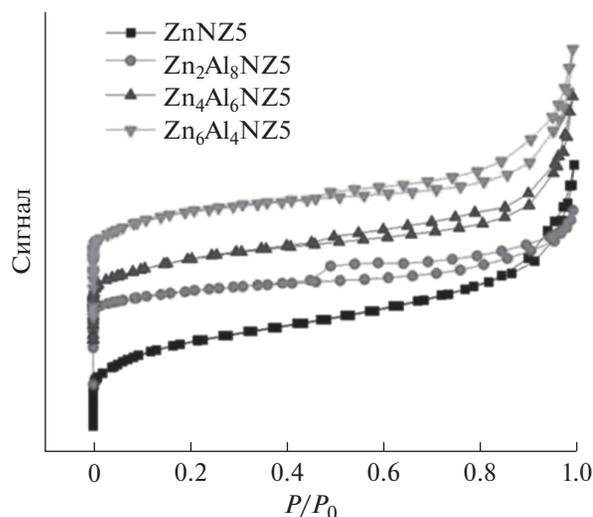


Рис. 3. Изотермы адсорбции–десорбции азота использованных цеолитов.

Таблица 2. Текстульные характеристики использованных цеолитов

Образец	Площадь поверхности, м ² /г			Объем пор, см ³ /г		
	по БЭТ	микро-	внешняя	всего	микро-	мезо-
Zn ₂ Al ₈ NZ5	436	363	73	0.369	0.153	0.216
Zn ₄ Al ₆ NZ5	416	327	89	0.361	0.137	0.224
Zn ₆ Al ₄ NZ5	256	204	52	0.200	0.086	0.114
ZnNZ5	262	219	43	0.198	0.110	0.088

Таблица 3. Кислотные свойства использованных цеолитов

Образец	Температура десорбции NH ₃ , °C		Кислотность, ммоль/г			I/II
	I	II	I	II	общая	
Zn ₂ Al ₈ NZ5	224	419	0.51	0.42	0.92	1.2
Zn ₄ Al ₆ NZ5	208	394	0.41	0.32	0.73	1.3
Zn ₆ Al ₄ NZ5	222	394	0.36	0.23	0.59	1.6
ZnNZ5	228	397	0.20	0.33	0.53	0.6

силе в зависимости от содержания цинка и способа его введения приведены на рис. 4 и в табл. 3. Для всех образцов цеолита отмечены два максимума при 210–220 и 400–420 °C, первый из которых отвечает десорбции аммиака со слабых центров и центров средней силы (пик I), а второй – с сильных кислотных центров (пик II).

Как видно из данных, при увеличении содержания цинка в цеолите интенсивность высоко-температурных пиков десорбции, относящихся к сильным кислотным центрам (рис. 4), снижается и наблюдаются их сдвиги в сторону более низких температур, что указывает также на уменьшение их силы.

Динамика изменения интенсивности десорбционных пиков в результате модифицирования находится в полном соответствии с количеством десорбированного аммиака, отражающего как общее число кислотных центров, так и распределение их по силе. Из данных, представленных в табл. 3, следует, что при увеличении содержания цинка в цеолите общая кислотность сильно падает, при этом доля сильных кислотных центров уменьшается. Следует отметить, что при введении цинка методом ионного обмена (не менее 3%), полученный катализатор обладает самой низкой общей кислотностью, при этом доля сильных кислотных центров по отношению к кислотным центрам средней силы значительно возрастает.

В табл. 4 представлены результаты изучения влияния содержания цинка в составе катализаторов, а также способа его введения на активность и селективность нано-цеолитных катализаторов.

Конверсия ДМЭ на всех катализаторах составляла не ниже 99%.

Как видно из представленных данных, при увеличении содержания цинка в цеолите Zn_nAl_mNZ5 от 0.93–2.9% повышается содержание MeOH в водной фазе жидкого продукта. При этом селективность по жидким УВ увеличивается, а в составе смеси незначительно повышается содержание ароматических соединений и непредельных УВ. В присутствии катализатора ZnNZ5, в состав которого Zn введен ионным обменом, содержание MeOH в водной фазе, а также содержание ароматических соединений в составе смеси жидких УВ

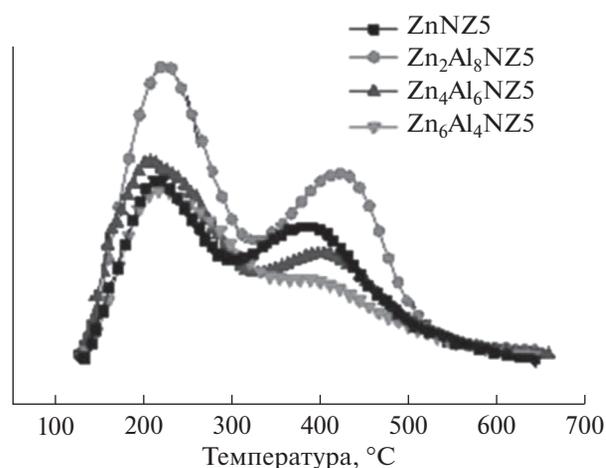
**Рис. 4.** Кривые ТПД-аммиака использованных цеолитов.

Таблица 4. Влияние содержания цинка на конверсию ДМЭ в жидкие УВ

Образец*	Селективность по жидким УВ, мас. %	Состав бензина, мас. %					МеОН в водной фазе, мас. %
		<i>изо</i> -пар.	<i>n</i> -пар.	цикл. УВ	олеф.	аром. УВ (в т.ч. дурол)	
Zn ₂ Al ₈ NZ5	88.6	71.6	11.6	13.0	1.0	2.8 (0.2)	2.0
Zn ₄ Al ₆ NZ5	90.1	77.4	7.0	10.9	1.9	2.8 (0.3)	8.9
Zn ₆ Al ₄ NZ5	91.6	78.8	5.7	9.8	2.6	3.1 (0.4)	15.0
ZnNZ5	91.5	58.0	7.1	10.0	6.1	18.8 (4.0)	19.5

* Содержание Al₂O₃ в составе катализаторов 20 мас. %.

Таблица 5. Влияние термopаровой обработки на конверсию ДМЭ в жидкие УВ

Образец	Селективность по жидким УВ, мас. %	Состав бензина, мас. %					МеОН в водной фазе, мас. %
		<i>изо</i> -пар.	<i>n</i> -пар.	цикл. УВ	олеф.	аром. УВ (в т.ч. дурол)	
Zn ₄ Al ₆ NZ5	90.1	77.4	7.0	10.9	1.9	2.8 (0.3)	8.9
Zn ₄ Al ₆ NZ5 термообаб.	91.7	73.0	7.2	13.7	2.1	4.0 (0.5)	7.1
ZnNZ5	91.5	58.0	7.1	10.0	6.1	18.8 (4.0)	19.5
ZnNZ5 термообаб.	89.5	54.5	10.3	12.5	5.7	17.0 (4.0)	18.7

значительно выше, чем получено в присутствии катализаторов на основе цеолитов Zn_nAl_mNZ5 при том же содержании цинка.

Изменение состава бензина в зависимости от содержания Zn в цеолите коррелирует со спектром кислотности модифицированных цеолитов. Как известно, образование ароматических соединений требует наличия сильных кислотных центров. В присутствии катализатора ZnNZ5/Al₂O₃, который отличается высокой долей сильных кислотных центров (62.3%) (табл. 3), в составе смеси жидких УВ содержание ароматических соединений достигает 18.8% (табл. 4). Образование метанола, как было показано ранее, связано с появлением метокси-групп, образование которых на поверхности цеолита может происходить при взаимодействии ДМЭ с основными центрами на поверхности цеолита. Образующиеся на поверхности метокси-группы в присутствии паров воды могут легко превращаться в метанол, давая новую изолированную –ОН-группу [26]. По всей видимости, с повышением содержания цинка доля основных центров повышается, что приводит к росту образующего метанола. Что касается образца катализатора, в котором цинк введен ионным обменом, то, вероятнее всего, часть цинка переходит в ZnO, что приводит также к повышению доли основных центров.

Для определения стабильности работы катализаторы Zn₄Al₆NZ5/Al₂O₃ и ZnNZ5/Al₂O₃ при одинаковом содержании цинка были подвергнуты термopаровой обработке при 500°C в течение

4-х ч. В табл. 5 представлены результаты испытаний этих катализаторов в конверсии ДМЭ в среде водорода. Конверсия ДМЭ на всех катализаторах составляла не ниже 99%.

Полученные данные показывают, что термopаровая обработка не приводит к падению селективности катализаторов Zn₄Al₆NZ5 по жидким УВ и существенному изменению состава жидкого продукта. Однако, наблюдается некоторое снижение содержания *изо*-парафинов и повышение ароматических УВ. Что касается катализатора ZnNZ5, после термopарообработки происходит некоторое снижение селективности по жидким УВ и снижение содержания *изо*-парафинов. Полученные данные позволяют считать, что катализаторы обладают достаточно высокой стабильностью.

Таким образом, использование нано-кристаллических цеолитов Zn_nAl_mNZ5, когда цинк введен *in situ*, позволяет получать высокоэффективный катализатор конверсии ДМЭ, в присутствии которого с высокой селективностью 90–95% получают жидкие углеводороды с низким содержанием ароматических соединений. При этом наблюдается более полное вовлечение метанола, неизбежно образующегося в условиях синтеза в результате гидролиза ДМЭ, в реакцию получения УВ. Катализатор на основе нано-цеолита ZnNZ5, где цинк введен ионным обменом, показывает также высокую конверсию ДМЭ, но в отличие от катализаторов на основе цеолитов Zn_nAl_mNZ5, продукт получается с высоким содержанием аро-

матических соединений (18.8%, в т.ч. дурол 4.0%) и олефинов (не более 6.1%).

Исследование выполнено на базе ИНХС РАН за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-73-30046)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шелдон Р.А. Химические продукты на основе синтез-газа / Под ред. Локтева С. М. М.: Химия, 1987. 247 с.
2. Haw J.F., Song W.G., Marcus D.M., Nicholas J.B. // *Acc. Chem. Res.* 2003. V. 36. P. 317.
3. Mills G.A. // *Chem. Techn.* 1977. P. 418.
4. 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.
5. Haldor Topsoe A/S. EUR 11808 Selective hydrocarbon synthesis. Demonstration project. 1988. P. 23.
6. Hansen J.B., Voss B., Joensen F., Sigurdardottir I.D. Large scale manufacture of dimethyl ether – a new alternative diesel fuel from natural gas. // *SAE*. 1995. Paper 950063.
7. Скорникова С.А., Баженов Б.Н., Целютина М.И. // Пат. РФ № 2322294. 2008.
8. Electric Power Res. Inst. INC (США) // Patent US № 5459166. 1995
9. Розовский А.А. // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. № 13. С. 701
10. Bonan Liu, Liam France, Chen Wu. // *Chem. Sci.* 2015. № 6. P. 5152.
11. Яхъяев Я.С., Агабалян Л.Г., Хашагульгова Н.С., Хаджиев С.Н. / Сб. “Механизмы каталитических реакций” III Всесоюзная конференция. Новосибирск, 1982. ч. 1. С. 126.
12. Lapidus A.L., Dergachev A.A. / *Proc. DGMK-Conference. Munich, Germany, 2004.* P. 193.
13. de Araujo L.R.R., Schmal M. // *Appl. Catal. A.* 2002. V. 235. P. 139.
14. De Cola P.L., Glaser R., Weitkamp J. // *Appl. Catal., A.* 2006. V. 306. P. 85.
15. Китаев Л.Е., Букина З.М., Ющенко В.В., Ионин Д.А., Колесниченко Н.В., Хаджиев С.Н. // *Жур. физ. химии.* 2014. Т. 88. № 3. С. 396.
16. Kolesnichenko N.V., Bukina Z.M., Kitaev L.E., Kurumov S.A., Peresypkina E.G., Khadzhiev S.N. // *Petrol. Chemistry V.* 56. № 9. P. 2016.
17. Hsu C.Y., Chiang A.S.T., Selvin R., Thompson R.W. // *J. Phys. Chem. B.* 2005. V. 109. P. 18804.
18. Firoozi M., Baghalha M., Asadi M. // *Catal. Commun.* 2009. V. 10. P. 1582.
19. Wang L.G., Sang S.Y., Meng S.H., Zhang Y., Qi Y., Liu Z.M. // *Mater. Lett.* 2007. V. 61. P. 1675.
20. Gabelica Z., Valange S. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 1999. V. 30. P. 57.
21. Choudhary V.R., Kinage A.K., Choudhary T.V. // *Science.* 1997. V. 275. P. 1286.
22. Machado N.R.C.F., Calsavara V., Astrath N.G.C., Neto A.M., Baesso M.L. // *Appl. Catal. A.* 2006. V. 311. P. 193.
23. Wang G., Wu W., Zan W., Bai X., Wang W., Qi X., Kikhtyanin O.V. // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 2015. V. 25. P. 1580.
24. Хаджиев С.Н., Колесниченко Н.В., Маркова Н.А., Букина З.М., Ионин Д.А. // Патент РФ № 2442650 от 23.11.2010.
25. Quan Zhang Gui, Ting Bai, Teng Fei Chen, Wen Tao Fan, Xin Zhang // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. P. 14932.
26. Batova T.I., Khivrich E.Kh., Shirobokova G.N., Kolesnichenko N.V., Pavlyuk Yu.V., Bondarenko G.N. // *Petrol. Chemistry.* 2013. V. 53. №. 6. P. 383