

ВЛИЯНИЕ СИНТЕЗ-ГАЗА НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ КОНВЕРСИИ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА В НИЗШИЕ ОЛЕФИНЫ

© Е. Е. Колесникова, Т. К. Обухова, О. В. Яшина, Н. В. Колесниченко

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29
E-mail: kolesnikova@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 1 июля 2024 г.

После доработки 5 ноября 2024 г.

Принята к публикации 18 ноября 2024 г.

Изучено влияние сопутствующего газа (азота, синтез-газа) на каталитические свойства цеолитных катализаторов, модифицированных Mg, La и Zr, в конверсии диметилового эфира в низшие олефины ($T = 320^\circ\text{C}$, $P = 0.1$ МПа). Обнаружено, что синтез-газ не оказывает существенного влияния на превращение диметилового эфира в низшие олефины, и наиболее стабильным к замене реакционной среды является катализатор Mg-HZSM-5. Исследован одностадийный синтез низших олефинов из CO и H_2 при атмосферном давлении. Показано, что более эффективным является катализатор La-Zr/HZSM-5 (конверсия CO 8.6%, суммарная селективность по углеводородам C_{2+} 62.4 мас%), при этом в присутствии диметилового эфира не наблюдается ожидаемого прироста углеводородов C_{2+} за счет вовлечения CO. Это может быть связано с конкурентной адсорбцией молекул диметилового эфира и CO на активных центрах лантан-циркониевого катализатора.

Ключевые слова: диметиловый эфир; синтез-газ; цеолитные катализаторы; магний; лантан; цирконий; низшие олефины

DOI: 10.31857/S004446182406001X; EDN: WRKKUB

С разработкой одностадийного способа получения диметилового эфира из синтез-газа диметиловый эфир рассматривается как ключевой агент в превращении ненефтяного сырья в ценные продукты нефтехимии [1–3]. Синтез низших олефинов из диметилового эфира имеет ряд преимуществ перед процессом их получения из метанола, который рассматривался как основной и был широко внедрен в производство. Преимущество применения диметилового эфира обосновано более благоприятной термодинамикой процесса, а также снижением энергетических и капитальных затрат на его осуществление, что повышает степень полезного использования углеродсодержащего сырья [4].

Получение олефинов из синтез-газа через диметиловый эфир можно реализовать по двум технологиям. Первый вариант предполагает выделение диметилового эфира в качестве промежуточного продукта с использованием нескольких технологических колонн [5]. По второму варианту синтез низших олефинов из диметилового эфира проводится без стадии его промежуточного выделения, в среде синтез-газа в присутствии катализатора типа ZSM-5 со структурой MFI [6].

Повысить эффективность процесса получения олефинов по второму варианту возможно путем подбора катализатора синтеза олефинов из диметилового эфира, работающего в среде конвертируемой газовой

смеси, которая образуется на стадии получения оксигенатов (диметилового эфира и метанола) и поступает на стадию синтеза низших олефинов без выделения оксигенатов. Газовая смесь, выходящая со стадии синтеза оксигенатов, помимо диметилового эфира содержит оксиды углерода, водород, метан, метанол и воду.

Существуют катализаторы получения низших олефинов из диметилового эфира, на которых превращение оксигенатов протекает с высокой активностью и селективностью по целевым продуктам, в том числе Mg/HZSM-5 и La-Zr/HZSM-5 [7–9]. На сегодня показатели катализаторов синтеза низших олефинов из диметилового эфира определены преимущественно в среде инертного газа (азота, гелия) при концентрации диметилового эфира не более 30 об%. Известно, что активность и селективность катализаторов зависят от наличия примесей в исходной смеси [10, 11].

В аспекте повышения степени использования углерода сырья и снижения углеродного следа процесса практический интерес представляет исследование не только влияния основных компонентов синтез-газа (CO , CO_2 , H_2) на характеристики процесса, но и возможности вовлечения их в конверсию диметилового эфира в низшие олефины. Как показано в работах [10, 12], введение в реакционную зону CO_2 не ухудшает каталитических свойств катализатора, в то время как добавление синтез-газа приводит к повышению доли низших алканов C_{2+} в продуктах реакции. Следовательно, в отличие от CO_2 синтез-газ можно рассматривать как источник углерода для дополнительного образования углеводородов.

Цель работы — исследование характеристик процесса получения низших олефинов из диметилового эфира в атмосфере синтез-газа в присутствии катализаторов Mg/HZSM-5 и La-Zr/HZSM-5 и рассмотрение возможности вовлечения синтез-газа в образование целевых продуктов.

Экспериментальная часть

В экспериментах использовали цеолитные каталитические системы со связующим и без него, модифицированные Mg, La и Zr. Катализаторы готовили на основе высокомолекулярного цеолита типа ZSM-5 (структура MFI) марки ЦВМ (ПАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза») с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равным 32,6, в аммонийной форме. Водородную форму (HZSM-5) получали прокаливанием порошка цеолита при 500°C в течение 4 ч на воздухе.

Модифицирование цеолита магнием, лантаном и цирконием осуществляли методом безостаточ-

ной пропитки соответственно водными растворами $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а., ООО «АО РЕАХИМ»), $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а., Alfa Aesar), $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а., АО «ЛенРеактив») при комнатной температуре с последующей сушкой и прокаливанием при 500°C в течение 4 ч. Содержание модифицирующих элементов в полученных образцах определяли методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии с использованием спектрометра Thermo ARL Perform'x Sequential XFR (Thermo Fisher Scientific). В качестве источника излучения (рабочее напряжение 30–60 кВ) применяли рентгеновскую трубку с родиевым анодом. Перед проведением анализа образцы прессовали в форму таблеток. Концентрации модифицирующих элементов в готовых катализаторах составляли (мас%): Mg — 1, La — 0.1, Zr — 0.4.

Катализаторы со связующим получали путем смешения цеолита HZSM-5 с суспензией оксида алюминия (23 мас% сухого Al_2O_3 , ЗАО «Промышленные катализаторы») и последующего формования гранул — экструдатов (содержание Al_2O_3 в готовом катализаторе 33–34 мас%). Далее экструдаты сушили на воздухе, затем в сушильном шкафу и прокаливали при 500°C в течение 4 ч.

Распределение кислотных центров изучали с использованием метода инфракрасной спектроскопии диффузного отражения в режиме *in situ*. Спектры регистрировали при температуре 25–450 $^\circ\text{C}$ в инертной атмосфере (Ar) в высокотемпературной ячейке PIKE Diffus IR, сопряженной с ИК-Фурье-спектрометром VERTEX-70 (Bruker). Спектр записывали в непрерывном режиме в течение 5 мин, 194 сканирования/спектр с разрешением 2 см^{-1} в диапазоне 4000–600 см^{-1} . Обработку ИК-спектров проводили в программном пакете OPUS-7. Расчет состава брэнстедовских кислотных центров разной силы проводили на основе спектров, зарегистрированных при температуре 320 $^\circ\text{C}$, приведенных к одинаковым базовым линиям и нормированных по полосе 1870 см^{-1} , являющейся полосой внутреннего стандарта.

Экспериментальные исследования по превращению диметилового эфира и синтез-газа в низшие олефины осуществляли на микропилотной проточной установке. Реакцию проводили в реакторе с неподвижным слоем катализатора массой 3.0 г (для цеолитных образцов Mg-HZSM-5, La-Zr/HZSM-5) и 4.5 г (для цеолитных образцов со связующим Mg-HZSM-5/ Al_2O_3 , La-Zr/HZSM-5/ Al_2O_3), смешанного с кварцем (размер фракции 3–4 мм, ООО «Лабтех») в объемном соотношении 1:2 и загруженного в изотермическую зону реактора, при $T = 320^\circ\text{C}$, давлении 0.1 МПа, массовой скорости подачи сырья 1.4 $\text{гДМЭ} \cdot \text{г}_{\text{цеолита}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$.

В качестве сырья использовали диметиловый эфир (массовая доля — 99.99%, АО «Щекиноазот») в смеси с азотом или синтез-газом (соотношение $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$ об.). Синтез-газ такого состава, как известно, является наиболее оптимальным для получения диметилового эфира [5]. Концентрация диметилового эфира в этой смеси составляла 10 об%. Для приготовления смесей использовали следующие газы: азот (99.9 об%) и водород (99.99 об%) (оба — АО «Московский газоперерабатывающий завод») и монооксид углерода (99.0 об%, ООО «Завод промышленных газов»).

Регулирование расхода диметилового эфира и азота, а также модельной смеси, состоящей из диметилового эфира и синтез-газа, подаваемых на установку, осуществляли с помощью регулятора расхода газа Bronkhorst F-232M-RAD-33-V (Bronkhorst-High-Tech B.V.). Температуру в реакторе контролировали при помощи автоматизированных измерителей-регуляторов температуры ОВЕН ТРМ-210. Расход газообразных продуктов определяли с помощью газовых часов Shinagawa DC-1C-M. После завершения эксперимента производили слив жидких продуктов в приемники, после чего регистрировали массу и объем жидкой фазы и направляли на хроматографический анализ.

Смеси продуктов анализировали на хроматографических колонках следующих типов:

- на колонке капиллярного типа Poraplot Q (состав фазы — сополимер стирола и дивинилбензола, длина колонки 25 м, диаметр колонки 0.53 мм, толщина слоя неподвижной фазы 10 мкм, Agilent Technologies) проводили анализ образцов органических газов в режиме программированного подъема температуры от 50 до 280°C, газ-носитель — аргон (расход 50 мл·мин⁻¹), идентификацию компонентов осуществляли с применением пламенно-ионизационного детектора;

- на колонке насадочного типа с фазой активированного угля марки СКТ-4 (длина колонки 1 м, размер частиц неподвижной фазы 0.2–0.5 мм, ООО «НПФ «Мета-Хром») проводили анализ образцов неорганических газов в режиме программированного подъема температуры от 50 до 280°C, газ-носитель — аргон (расход 50 мл·мин⁻¹), идентификацию компонентов осуществляли на катарометре (детектор по теплопроводности).

Обработку хроматографических пиков проводили с помощью компьютерной программы NetChromWin.

Показатели реакции определяли на основе материального баланса.

Конверсию диметилового эфира и СО (X) рассчитывали по формуле

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

где m_0 и m — масса диметилового эфира или СО на входе и выходе из реактора соответственно (г).

Селективность образования продуктов (S) рассчитывали по формуле

$$S, \text{ мас}\% = \frac{m_1}{m_{\text{сум}}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где m_1 , $m_{\text{сум}}$ — масса продукта и масса всех образовавшихся продуктов соответственно (г).

Обсуждение результатов

Магнийсодержащий цеолитный катализатор гораздо более эффективен в инертной среде, чем La-Zr/HZSM-5/ Al_2O_3 : конверсия диметилового эфира выше на 20%, а селективность по низшим олефинам — на 5 мас% больше (табл. 1). Кроме того, на Mg/HZSM-5/ Al_2O_3 образуется меньшее количество метанола. При замене азота на синтез-газ конверсия диметилового эфира в случае Mg/HZSM-5/ Al_2O_3 на 2.8% повышается, в случае La-Zr/HZSM-5/ Al_2O_3 снижается на ~8%, для обоих образцов наблюдается снижение селективности по C_2 – C_4 олефинам преимущественно за счет увеличения количества образующихся алканов и метана. Содержание метанола при этом не изменяется.

Каталитические системы со связующим используют в промышленности, поскольку они характеризуются высокой прочностью гранул. Для проведения лабораторных исследований этот показатель не является ключевым вследствие малой загрузки катализатора в реактор, при этом существенно сокращается время приготовления образцов. В связи с этим для дальнейших исследований использовали катализаторы Mg/HZSM-5 и La-Zr/HZSM-5 без связующего.

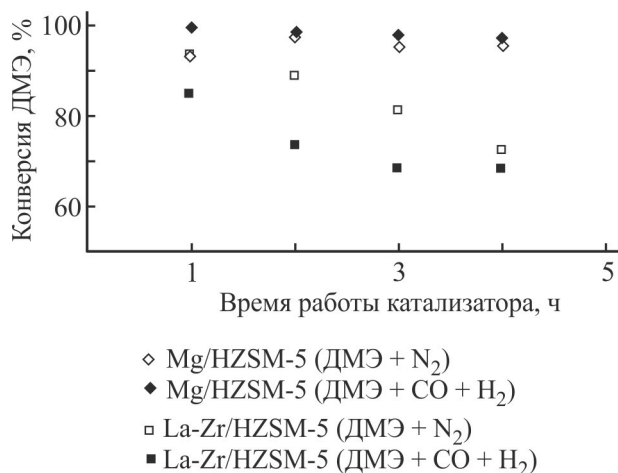
Исключение связующего из состава Mg/HZSM-5/ Al_2O_3 и La-Zr/HZSM-5/ Al_2O_3 не оказывает заметного влияния на каталитические свойства образцов (конверсия диметилового эфира и селективность по целевым продуктам) как в среде азота, так и в среде синтез-газа (табл. 1). Конверсия La-Zr/HZSM-5 по сравнению с магниевым катализатором в атмосфере инертного газа ниже на 22%, в среде синтез-газа — на 16%.

Более высокое содержание низших олефинов на Mg-HZSM по сравнению с La-Zr/HZSM-5 можно объяснить большей долей кислотных центров сред-

ней силы (табл. 2), ведущих реакции метилирования. В случае La-Zr/HZSM-5 содержание метанола выше, чем на Mg/HZSM, что также согласуется с меньшей концентрацией бренстедовских кислотных центров средней силы.

Активность и стабильность катализатора Mg/HZSM-5 практически одинакова как в среде азота, так и в среде синтез-газа (рис. 1). В случае же La-Zr/HZSM-5 наблюдается небольшое снижение активности в среде синтез-газа, однако при этом замена реакционной среды приводит к стабилизации работы катализатора.

Таким образом, синтез-газ не оказывает заметного отрицательного влияния на конверсию диметилового эфира и селективность по целевым продуктам, поэтому для получения олефинов можно использовать газ, выходящий из реактора синтеза оксигенатов, без дополнительной стадии выделения диметилового эфира.



Влияние состава исходной смеси на каталитические свойства катализаторов Mg/HZSM-5, La-Zr/HZSM-5 в конверсии диметилового эфира (ДМЭ) в низшие олефины.

Таблица 1

Влияние состава исходной смеси на каталитические свойства цеолитных катализаторов в конверсии диметилового эфира в низшие олефины

Катализатор	Сырье	Конверсия, %	Селективность по продуктам, мас%						
			CH ₄	C ₂ =	C ₃ =	C ₄ =	ΣC ₂ –C ₄ =	ΣC ₂ +	метиловый спирт
Mg/HZSM-5/Al ₂ O ₃	Диметиловый эфир + N ₂	94.0	0.5	22.5	16.4	13.6	52.5	34.4	12,6
	Диметиловый эфир + CO + H ₂	96.3	1.3	19.0	13.7	15.9	48.6	37.3	11.8
La-Zr/HZSM-5/Al ₂ O ₃	Диметиловый эфир + N ₂	73.8	0.8	20.3	16,1	11,3	47.7	29.4	22.1
	Диметиловый эфир + CO + H ₂	65.3	1.9	16.2	13.6	12.4	42.2	32.9	23.0
Mg/HZSM-5	Диметиловый эфир + N ₂	95.8	0.6	24.5	15,5	12.5	52.5	33,2	13.7
	Диметиловый эфир + CO + H ₂	97.5	1.0	19.2	10.9	16.3	46.4	40.5	12.1
La-Zr/HZSM-5	Диметиловый эфир + N ₂	72.0	0.7	18,0	15,6	12,0	45.6	33.1	20.5
	Диметиловый эфир + CO + H ₂	68.3	1.6	15.4	13.4	12.5	41.3	35.4	21.7

Примечание. Условия: $T = 320^{\circ}\text{C}$, $P = 0.1$ МПа, $W_{\text{ДМЭ}} = 1.4 \text{ г}_{\text{ДМЭ}} \cdot \text{г}_{\text{цеолита}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$, $V_{\text{смеси}} = 20.5 \text{ л} \cdot \text{ч}^{-1}$. Сырье: 10% ДМЭ + 90% N₂ и 10% ДМЭ + CO + H₂ (1:1). Данные приведены через 4 ч от начала реакции.

Таблица 2

Состав бренстедовских кислотных центров на поверхности цеолитных катализаторов при температуре 320°C

Катализатор	Содержание бренстедовских кислотных центров, %			
	слабые (3730 см ⁻¹)	средние (3677–3642 см ⁻¹)	сильные (3593 см ⁻¹)	H ₃ O ⁺ (3260 см ⁻¹)
Mg/HZSM-5	36	22	35	7
La-Zr/HZSM-5	32	13	49	6

Таблица 3

Конверсия синтез-газа в низшие олефины на цеолитных катализаторах, модифицированных Mg и (La + Zr)

Катализатор	Конверсия CO, %	Селективность по продуктам, мас%					
		CH ₄	C ₂ =	C ₃ =	ΣC ₄ =	ΣC ₂ -C ₄ =	ΣC ₂₊
Mg/HZSM-5	1.2	60.5	15.2	9.7	4.3	29.1	10.6
La-Zr/HZSM-5	8.6	43.4	11.5	7.5	3.6	22.7	39.7

Примечание. Условия: $T = 320^\circ\text{C}$, $P = 0.1$ МПа, $V_{\text{смеси}} = 20.5$ л·ч⁻¹. Сырьё: CO + H₂ (1:1). Данные приведены через 4 ч от начала реакции.

Для понимания роли синтез-газа в исследуемой реакции было изучено превращение смеси (CO + H₂) в условиях синтеза олефинов из диметилового эфира на модифицированных цеолитных катализаторах. В литературе описаны лишь случаи одностадийного получения олефинов из синтез-газа в присутствии бифункциональных оксидно-цеолитных катализаторов [13, 14].

В случае Mg/HZSM-5 конверсия CO низкая и составляет 1.2%. В продуктах преимущественно образуется метан ($S = 60.5$ мас%), селективность по низшим олефинам составляет 29.1, по алканам — 10.6 мас%. На La-Zr/HZSM-5 наблюдаем увеличение конверсии CO (до 8.6%) по сравнению с магнийсодержащим катализатором, при этом существенно возрастает селективность по алканам C₂₊ (до 39.7 мас%) и снижается по низшим олефинам (22.7 мас%) (табл. 3). Рост конверсии CO на лантан-циркониевом катализаторе, вероятно, связан с тем, что Zr, обладающий высокой кислотностью, промотирует реакцию гидрирования CO до оксигенатов [15], а La повышает дисперсность частиц диоксида циркония и способствует образованию большего количества кислородных вакансий [16]. Таким образом, полученные данные подтверждают способность исследуемых катализаторов активировать реакцию образования низших олефинов из синтез-газа, при этом катализатор La-Zr/HZSM-5 является более эффективным в исследуемом превращении. Однако в присутствии диметилового эфира не наблюдается ожидаемого прироста C₂₊ (по сумме олефинов и алканов) за счет вовлечения CO (табл. 1). По всей видимости, это связано с конкурентной адсорбцией молекул диметилового эфира и CO на активных центрах лантан-циркониевого катализатора.

Выводы

Наиболее стабильным к замене азота на синтез-газ при получении низших олефинов из диметилового эфира является катализатор Mg-HZSM-5, который можно использовать для конверсии газа, выходящего

из реактора синтеза оксигенатов, без дополнительной стадии выделения диметилового эфира.

Исследуемые цеолитные катализаторы Mg-HZSM-5 и La-Zr/HZSM-5 способны активировать реакцию образования низших олефинов из синтез-газа. Более эффективным является катализатор La-Zr/HZSM-5 (конверсия CO 8.6%, суммарная селективность по углеводородам C₂₊ 62.4 мас%), что обуславливает перспективы его применения в одностадийном синтезе низших олефинов из CO и H₂.

Благодарности

Работа выполнена в Институте нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

Е. Е. Колесникова разработала методику и провела эксперименты по конверсии диметилового эфира и синтез-газа в низшие олефины, выполнила анализы сырья и полученных продуктов реакций; Т. К. Обухова разработала методику получения La-Zr/HZSM-5 и синтезировала образцы катализаторов, использованных в данной работе; О. В. Яшина участвовала в обсуждении результатов исследования; Н. В. Колесниченко обосновала возможность вовлечения син-

тез-газа в образование целевых продуктов в рамках разработанной ранее методологии осуществления синтеза низших олефинов из диметилового эфира в инертной газовой среде.

Информация об авторах

Колесникова Екатерина Евгеньевна, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8762-8025>
Обухова Татьяна Константиновна
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6155-5507>
Яшина Ольга Владимировна, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1521-3901>
Колесниченко Наталья Васильевна, д.х.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2534-2624>

Список литературы

- [1] Olsbye U., Svelle S., Bjørgen M., Beato P., Janssens T. V. W., Joensen F., Bordiga S., Lillerud K. P. Conversion of methanol to hydrocarbons: How zeolite cavity and pore size controls product selectivity // *Chem. Int. Ed. Engl.* 2012. V. 51. P. 5810–5831. <https://doi.org/10.1002/anie.201103657>
- [2] Kumar P., Thybaut J. W., Marin G. B., Svelle S., Olsbye U. Single-event microkinetics for methanol to olefins on H-ZSM-5 // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. P. 1491–1507. <https://doi.org/10.1021/ie301542c>
- [3] Takahashi A., Xia W., Wu Q., Furukawa T., Nakamura I., Shimada H., Fujitani T. Difference between the mechanisms of propylene production from methanol and ethanol over ZSM-5 catalysts // *Appl. Catal. A: General.* 2013. V. 467. N 2. P. 380–385. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.07.064>
- [4] Valecillos J., Hegoi M., Aguayo A. T., Bilbao J., Castaño P. Kinetic and deactivation differences among methanol, dimethyl ether and chloromethane as stock for hydrocarbons // *ChemCatChem.* 2019. V. 11. P. 5444–5456. <https://doi.org/10.1002/cctc.201901204>
- [5] Пат. РФ 2528409С1 (опубл. 2014). Способ получения диметилового эфира методом одностадийного синтеза и его выделения.
- [6] Pat. WO2013113754 (publ. 2013). Method for the conversion of synthesis gas into olefins.
- [7] Magomedova M., Galanova E., Davidov I., Afokin M., Maximov A. Dimethyl ether to olefins over modified ZSM-5 based catalysts stabilized by hydrothermal treatment // *Catalysts.* 2019. V. 9. P. 485–503. <https://doi.org/10.3390/catal9050485>
- [8] Cordero-Lanzac T., Rodríguez-Cano M. A., Palomo J., Valero-Romero M. J., Aguayo A. T., Bilbao J., Rodríguez-Mirasol J., Cordero T. Binderless ZrO₂/HZSM-5 fibrillar composites by electrospinning as catalysts for the dimethyl ether-to-olefins process // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2022. V. 342. ID 112102. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.112102>
- [9] Bakare I. A., Muraza O., Sanhoob M. A., Miyake K., Hirota Y., Yamani Z. H., Nishiyama N. Dimethyl ether-to-olefins over aluminum rich ZSM-5: The role of Ca and La as modifiers // *Fuel.* 2018. V. 211. P. 18–26. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.08.117>
- [10] Man J., Zhang Q., Xie H. Effect of reaction atmosphere on dimethyl ether conversion to propylene process over Ca/ZSM-5 // *J. Fuel Chem. Technol.* 2011. V. 39. N 1. P. 42–46. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(11\)60008-X](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(11)60008-X)
- [11] Omojola T., Lukyanov D. B., Cherkasov N., Zhlobenko V. L., Veen A. C. The influence of precursors on the induction period and transition regime of dimethyl ether conversion to hydrocarbons over ZSM-5 catalysts // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. N 36. P. 16479–16488. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b03344>
- [12] Sardersai A., Sunggyu L. Alternativa source of propylene // *Energy Sources.* 2005. V. 27. N 6. P. 489–500. <https://doi.org/10.1080/009083190518970>
- [13] Tuo J., Li Sh., Xu H., Guan Ye., Wu P. Research progress of structure design and acidity tuning of zeolites for the catalytic conversion of syngas // *J. Fuel Chem. Technol.* 2023. V. 51. N 1. P. 1–18. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(22\)60035-5](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(22)60035-5)
- [14] Ren L., Zhang J., Wang B., Xu H., Jiang J., Guan Y., Wu P. Syngas to light olefins over ZnAlO_x and high-silica CHA prepared by boron-assisted hydrothermal synthesis // *Fuel.* 2022. V. 307. ID 121916. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121916>
- [15] Dolsiririttigul N., Numpilai Th., Kui Cheng Ch., Pham L. K. H., Witoon Th. Role of ZrO₂ in enhancing FeCoK catalysts for syngas conversion to light olefins // *Mol. Catal.* 2024. V. 555. ID 113901. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2024.113901>
- [16] Zhu X., Shang Yu., Chen J., Wei H., Xu D., Lin X., Wang Y. Insight into the role of lanthanum-modified Cu-Co based catalyst for higher alcohol synthesis from syngas // *Fuel Process. Technol.* 2022. V. 235. ID 107378. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107378>