

Каталитическое получение диметилового эфира и диметоксиметана из метанола

А.М. Алиева, к.х.н., А.Дж. Эфенди, д.х.н.,
Л.Г. Магеррамова, И.Г. Меликова, к.т.н.,
Л.И. Кожарова, к.х.н.

Институт катализа и неорганической химии

Ключевые слова: метанол, катализаторы, сплавы, активация, клиноптилолит, формальдегид, диметиловый эфир, диметоксиметан.

DOI.10.37474/0365-8554/2020-2-49-54

e-mail: icic.lab6@yandex.ru

Dimetil efininin və dimetoksimetanın metanoldan katalitik yolla alınması

A.M. Əliyeva, k.e.n., A.C. Əfəndi, k.e.d., L.Q. Məhərrəmov, İ.H. Məlikova, t.e.n., L.İ. Kojarova, k.e.n.
Kataliz və Qeyri-Üzvi Kimya İnstitutu

Açar sözlər: metanol, katalizatorlar, ərintilər, aktivasiya, klinoptilolit, oksidləşmə, formaldehid, dimetil efiri, dimetoksimetan.

Metanolun formaldehidə və digər alternativ ekoloji yanacaq-lara: dimetil efininə və dimetoksimetana çevrilməsi yolları tədqiq edilmişdir. Metanoldan bu maddələrin alınması həm bimetallik Zr-Mo, Zr-V, V-Fe, həm də Co^{2+} , Cu^{2+} – ilə modifikasiya olunmuş klinoptilolit katalizatorların iştirakı ilə aparılmışdır. Metanolun çevrilməsi üçün optimal şərait müəyyən edilmişdir. Katalitik sistemlərin RFA və RFES spektrləri çəkilmiş, katalizatorların aktivliyi və selektivliyi ilə səthin tərkibi arasında əlaqə müəyyən edilmişdir.

Catalytic obtainment of dimethyl ether and dimethoxymethane from methanol

A.M. Alieva, Cand. in Ch. Sc., A.J. Efendi, Dr. in Ch. Sc.,
L.G. Maharramova, I.G. Melikova, Cand. in Tech. Sc.,
L.I. Kozharova, Cand. in Ch. Sc.
Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry

Keywords: methanol, catalysts, alloys, activation, clinoptilolit, formaldehyde, dimethyl ether, dimethoxymethane.

The paper deals with obtainment methods of formaldehyde and alternative ecological fuel types – dimethyl ether and dimethoxymethane. The development studies of these products were carried out both on Zr-Mo, Zr-V, V-Fe bimetallic catalysts and modified Co^{2+} , Cu^{2+} forms of clinoptilolit. The optimum conditions of reaction conducting have been studied, RFA and RFES specters of the catalysts took, and the connection between the composition of surface layer and catalysts' activity and selectivity specified as well.

В настоящее время расширяется поиск новых областей применения метанола. Например, развиваются способы получения олефинов из метанола, увеличивается производство карбамидно-формальдегидных смол, применяемых в деревообрабатывающей промышленности. Метанол, являющийся удобным сырьем для превращения в олефины – один из основных полупродуктов нефтехимии (его объем составляет $\approx 66\%$). При полной конверсии метанола (CH_3OH) в олефины, на катализаторе NiSAPO-34, селективность образования C_2H_4 составила $\approx 90\%$ [1]. Низшие олефины, полученные из природного газа и метанола, обходятся в 1.5–2 раза дешевле произведенных из нефтяного сырья.

Основное направление потребления метанола (более 40 %) в мире базируется на его переработке в формальдегид, который нашел применение в промышленности полимеров (фенол-формальдегидных, карбамидных смол и др.), лакокрасочной промышленности и т.д. Способ получения формальдегида из метанола до сих пор остается главным способом его получения в промышленности.

Экономичной представляется переработка метанола в бензин. Компанией "Mobil oil" (США) был разработан процесс получения бензина на цеолитном катализаторе ZSM-5, построена установка мощностью 570 тыс.т/год. Процесс образования бензина из метанола на катализаторе ZSM-5 протекает через стадию дегидратации метанола в диметиловый эфир (ДМЭ) [2]. Такой "метанольный" бензин имеет октановое число (ОЧ) 92–95, обладает более высоким качеством, практически не содержит

серо- и азотсодержащих соединений, а количество ароматических углеводородов в нем незначительно.

Метанол все активнее стал применяться в качестве топлива, как автомобильного, так и в качестве добавки к моторным топливам (от 3 до 85 %) [3]. Он увеличивает ОЧ и уменьшает вредные выбросы в атмосферу. На его основе можно получить альтернативные экологически чистые топлива, такие как ДМЭ и диметоксиметан (ДММ) [4].

ДМЭ считается экологически чистым топливом. Общественный транспорт ряда европейских стран частично переведен на ДМЭ – топливо без содержания серы, в котором содержание оксидов азота в выхлопных газах на 90 % меньше, чем у бензина. Используется как топливо для энергетических установок – заменитель фреонов. К настоящему времени существует много исследований по получению ДМЭ из природного газа, синтез-газа, метанола, изучены механизмы этих реакций [5]. ДМЭ получают дегидратацией метанола при $T = 573\text{--}673\text{ K}$ и давлении 2–3 МПа в присутствии гетерогенных алюмосиликатных катализаторов или цеолитных катализаторов Cu-Nect и Cu-Bent [6, 7]. Также ДМЭ образуется в процессе получения метанола из синтез-газа. Селективность по ДМЭ при соотношении $\text{H}_2:\text{CO} = 1:1$ составляет 62–65 % [8]. В дальнейшем ДМЭ может превращаться в смесь углеводородов (бензин), состоящую более чем на 50 % из ценных высокоразветвленных парафинов. ДМЭ образуется также при дегидратации метанола в присутствии модифицированного кислотными добавками каолина при атмосферном давлении и $T = 483\text{--}583\text{ K}$ [9]. Степень конверсии метанола при температуре $T = 563\text{--}583\text{ K}$ превышает 80 %. ДМЭ может использоваться и как дизельное топливо, и как добавка к нему.

ДММ используется как жидкое дизельное топливо, обладающее чистым выхлопом и высоким цетановым числом (>80), с высоким содержанием кислорода ($\approx 42\%$). ДММ улучшает смазывающую способность дизельного топлива, смешивается с ним при всех температурах, его использование уменьшает образование дыма при сгорании топлива. ДММ также является важнейшим химическим полупродуктом, применяется в качестве растворителя в лакокрасочной, фармацевтической и парфюмерной промышленности в связи с низкой токсичностью. Однако способ получе-

ния его из метанола недостаточно исследован. Одностадийное окисление метанола в ДММ представляет интерес из-за его экономических и экологических преимуществ. Активными катализаторами этого процесса проявили себя оксиды Rh [8, 9], гетерополикислоты [10], Cu-ZSM-5 [11], $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ – катализаторы, модифицированные $\text{VO}_x/\text{TS-1}$ и V – комплексные оксидные катализаторы [12–14].

Цель работы – исследование условий получения ДМЭ и ДММ из метанола на биметаллических катализаторах.

Экспериментальная часть

Проведены исследования по получению ДМЭ и ДММ из метанола на биметаллических катализаторах. В качестве образцов были выбраны сплавы – Zr-Mo, Zr-V и V-Fe, проявившие высокую активность в селективном окислении метанола [15]. Сплавы готовили сплавлением предварительно спрессованных навесок металлов в дуговой печи в атмосфере гелия высокой чистоты. Для получения однородных образцов слитки переплавляли по 5–6 раз, затем частицы измельчали, после чего проводили их рентгенофазовый анализ (РФА). В кварцевый реактор загружали навески катализаторов в количестве 0.2–0.3 г, смешанные с толченым стеклом. Окислительную обработку сплавов проводили нагреванием их на воздухе при $T = 773\text{--}973\text{ K}$ в течение 1–6 ч, а восстановительную – в токе водорода при $T = 673\text{--}873\text{ K}$ в течение 1–2 ч. Состав поверхности и состояние компонентов образцов исследовали методом рентгено-фото-электронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре VIEE-15 и ADES-400. Удельную поверхность образцов определяли на порозиметре SURFER по низкотемпературной адсорбции азота. Оценку каталитической активности образцов сплавов проводили в импульсном и проточном режимах. Результаты проведенных исследований на катализаторах, показавших активность, приведены в табл. 1.

Проводились также исследования по превращению метанола в ДМЭ и ДММ на цеолитных катализаторах – на основе природного клиноптилолита (КлХ) и его модифицированных Co^{2+} , Cu^{2+} формах. Образцы катализаторов предварительно обрабатывали раствором CoCl_2 и CuCl_2 соответственно, промывали, сушили, активировали, затем загружали в реактор, куда при $T = 573\text{ K}$ подавалась смесь метанола и воздуха. Реакцию проводили при

Исходные образцы катализаторов	Температура реакции, К	Выход продуктов реакции, % мол.						Конверсия спирта, % мол.
		СО + СО ₂	ФД	ДМЭ	ДММ	МФ	Уксусная кислота	
ZrV ₂	473	1.8	43.0	5.4	9.3	1.9	1.6	61.2
	523	2.0	51.5	11.1	7.6	1.6	2.3	76.1
	573	3.7	50.7	18.7	15.8	3.8	4.9	97.6
ZrV _{0.2}	473	1.8	54.2	9.9	9.8	2.6	1.2	79.5
	523	2.0	60.6	12.3	11.4	1.9	4.1	90.3
	573	3.0	51.1	16.9	18.5	4.7	5.8	100
ZrMo ₂	473	1.9	54.0	8.3	8.6	2.2	1.3	76.3
	523	2.1	62.7	10.3	12.2	1.6	2.9	91.8
	573	3.5	54.2	15.5	17.0	3.8	6.0	100
ZrMo _{0.6}	473	2.0	50.3	5.6	7.5	1.7	1.0	68.1
	523	2.7	55.2	10.0	12.9	2.7	2.8	86.3
	573	3.4	48.8	13.9	19.3	4.1	3.9	93.4
VFe _{0.2}	473	1.1	35.4	10.7	21.6	1.7	1.5	72.0
	523	1.5	26.1	14.4	50.9	2.3	3.2	98.4
	573	2.8	30.9	16.8	41.7	3.5	4.3	100
VFe _{0.4}	473	1.4	32.3	9.1	20.2	1.8	2.0	66.8
	523	2.9	30.5	10.6	47.9	2.2	3.3	97.4
	573	3.4	32.6	18.0	39.6	2.5	3.9	95.6

ФД – формальдегид; МФ – метилформиат.

$T = 573\text{--}623$ К. Продукты реакции анализировались методом газожидкостной хроматографии с применением детектора по теплопроводности – через колонку, заполненную паропакетом Q (газ-носитель – гелий, T колонки 423 К, ток детектора – 125 мА).

Результаты и их обсуждение

После окислительной обработки воздухом ($T = 873$ К, 3 ч) и восстановительной водородом ($T = 873$ К, 1 ч) активность катализатора $ZrMo_2$ резко возрастала. Предварительная $O_2 + H_2$ – обработка образца катализатора $ZrMo_2$ приводила к изменениям не только в составе поверхностного слоя, но и к изменениям в валентном состоянии активного компонента – Мо, на что указывают результаты РФА и РФЭС. На поверхности $ZrMo_2$ катализатора молибден присутствовал в промежуточной степени окисления, что способствовало возрастанию активности катализатора: $Mo^{6+} \leftrightarrow Mo^{5+} \leftrightarrow Mo^{4+}$.

Как показали данные РФА, окислительно-восстановительная обработка касается только поверхностного слоя сплава, а объемная структура катализатора остается без изменений. Наблюдаемый рост активности такой каталитической системы, по-видимому, является следствием сочетания качественного из-

менения поверхностного состава катализатора за счет сегрегации на поверхность сплава соответствующего металла переменной валентности (Мо) и дальнейшей реализации оптимальной степени его окисленности под влиянием реакционной среды.

Аналогичная картина наблюдалась в случае катализатора $VFe_{0.2}$. После предварительной $O_2 + H_2$ – обработки (воздух, $T = 873$ К, 3 ч.; водород, $T = 873$ К, 1ч) методом РФЭС на поверхности катализатора были зарегистрированы два пика $V_{2p_{3/2}}$ при 515.5 и 516.8 эВ, которые соответствуют присутствию двух ионов V^{4+} и V^{5+} , способствующих селективному окислению метанола.

Окисление метанола проводили в кварцевом реакторе при $T = 523\text{--}623$ К и давлении 0.1–0.25 МПа (табл. 2). При оптимальных температурах реакции $T = 543\text{--}563$ К, атмосферном давлении (0.1 МПа) и соотношении спирт: воздух = 1:3 степень превращения метанола на $ZrMo_2$ катализаторе составила 86.1–87.3 % мол. Выход продуктов реакции при $T = 543$ К составил: формальдегида – 64.4 %, СО, СО₂ – 1.4 %, ДМЭ – 13.3 %, кислот – 1.3 %. При увеличении давления в системе до 0.15–0.2 МПа выход формальдегида уменьшался, выход ДМЭ – возрастал до 32.8 %, а ДММ – до 17.3 %.

Увеличение давления в системе до 0.2–

Катализаторы, условия обработки	Давление МПа	Температура реакции, К	Выход продуктов реакции, % мол.						Конверсия метанола, %
			СО + СО ₂	ФД	ДМЭ	ДММ	МФ	Кислоты	
ZrMo ₂	Спирт: воздух = 1:3								
Воздух 873 К, 3 ч Водород 873 К, 1 ч	$p_1 = 0.1$ $p_2 = 0.15-0.2$	543	1.4	64.4	13.3	5.1	0.9	1.0	86.1
		563	2.8	65.7	12.8	3.9	-	2.1	87.3
		543	1.9	42.3	32.8	17.3	3.4	2.3	100
		563	3.6	40.1	29.9	15.9	4.8	4.7	100
VFe _{0.2}	Спирт: воздух = 1:3								
Воздух 873 К, 3 ч Водород 873 К, 1 ч	$p_1 = 0.15$	543	1.4	47.5	23.6	14.6	2.2	1.0	90.3
		563	3.9	48.0	21.5	15.7	3.8	4.2	97.1
	$p_2 = 0.2-0.25$	543	2.3	14.4	43.8	28.5	9.7	1.3	100
		563	3.4	25.0	37.7	19.8	10.2	3.9	100
		423	1.1	9.8	22.7	57.1	6.9	1.1	100
503	2.0	19.9	30.2	40.6	7.3	1.8	100		
Клиноптилолит природный	Спирт: воздух = 3:1								
	$p_1 = 0.1$	543	4.0	6.6	19.4	-	-	0.5	30.5
		573	5.3	7.9	21.0	-	1.7	0.7	36.6
Co ²⁺ - КлХ	$p_2 = 0.1-0.2$	543	3.7	4.8	39.0	10.5	2.8	0.5	61.3
573		4.2	5.8	41.3	15.9	2.2	0.7	70.1	
Cu ²⁺ - КлХ	$p_2 = 0.1-0.2$	543	2.5	6.0	40.3	15.1	1.7	0.7	66.3
		573	3.3	4.2	44.0	17.6	1.9	0.8	71.8
Cu ²⁺ - КлХ в одну стадию	$p_1 = 0.1-0.2$	403	2.0	3.4	7.3	49.3	4.3	1.0	67.3
		423	2.3	3.1	14.8	38.8	10.2	1.3	70.5
Cu ²⁺ - КлХ в одну стадию	$p_1 = 0.1-0.2$	403	1.7	2.1	5.5	56.0	3.4	1.3	70.0
		423	2.4	3.0	9.4	51.8	6.3	1.6	74.5

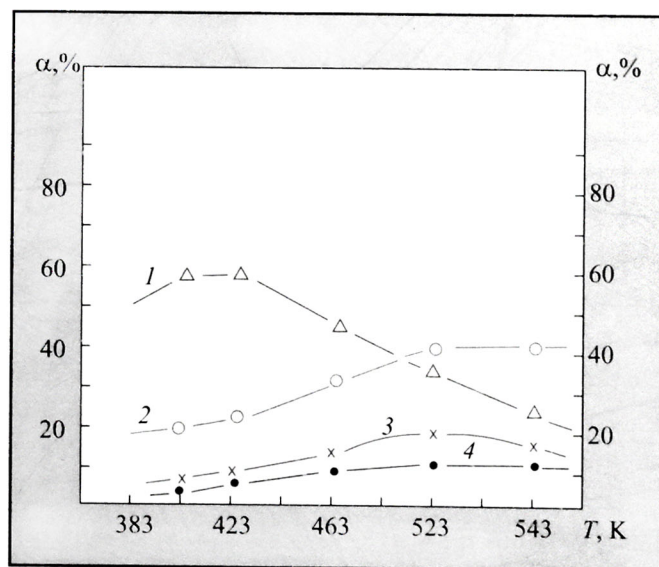


Рис. 1. Каталитическая активность VFe_{0.2} после O₂+H₂ – обработки в присутствии O₂, T – 423 К: 1 – ДММ; 2 – ДМЭ; 3 – ФД; 4 – МФ

0.25 МПа смещает равновесие реакции в сторону дегидратации, и выход ДМЭ возрастает до 43.8 % при T = 543 К на катализаторе VFe_{0.2}. Одновременно возрастает и количество образующегося ДММ – 28.5 %, а также метилформиата (МФ) – 9.7 %. Увеличение выхода ДММ до 57.1 % наблюдалось при снижении температуры реакции до 423 К на этом катализаторе

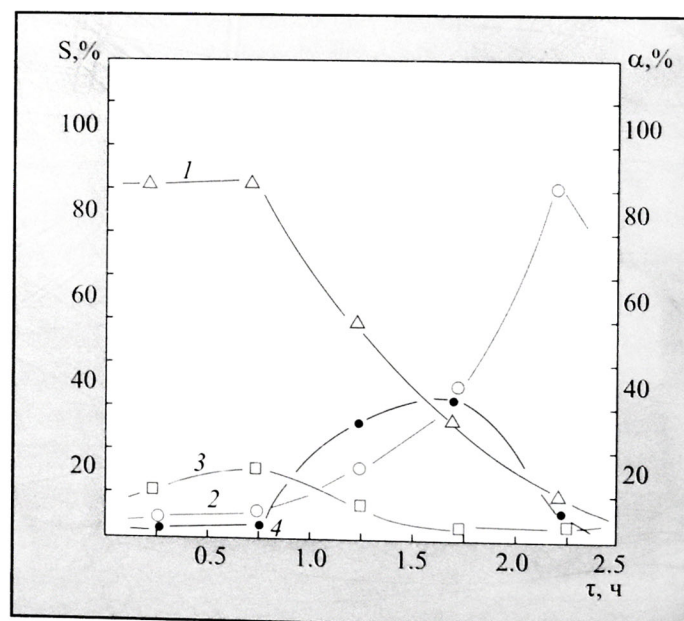


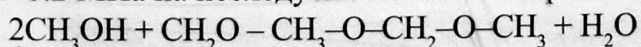
Рис. 2. Каталитическая активность VFe_{0.2} после O₂+H₂ – обработки в отсутствие O₂, T – 423 К: 1 – ДММ; 2 – ДМЭ; 3 – CH₃OH; 4 – МФ

(рис. 1). Эксперименты проводили в проточном режиме, в присутствии кислорода при соотношениях спирт:воздух = 1:1 ÷ 3, а также в анаэробических условиях.

Как видно из рис. 2, катализатор VFe_{0.2} (после O₂+H₂-обработки) на начальной стадии в

анаэробических условиях показал активность – превращение метанола было около 15 %, селективность по ДММ поддерживалась выше 80 %. Однако по мере протекания реакции, через 1 ч каталитическая активность начинала снижаться, а через 2.5 ч была полностью дезактивирована. Падает селективность по ДММ, в то же время селективность по метилформиату сначала растет, затем снижается. Селективность по ДМЭ постепенно увеличивается до тех пор, пока конечным продуктом реакции остается ДМЭ с низкой долей конверсии. Исходя из этого можно сделать предположение, что на поверхности катализатора $VFe_{0.2}$ (после $O_2 + H_2$ -обработки) имеются два активных центра (V-O и кислотный), обеспечивающих реакцию в безкислородных условиях. Предполагается, что при проведении реакции активные центры кислорода V-O- постепенно расходуются на образование ДММ и МФ, их селективность падает, одновременно возрастает выход ДМЭ, образование которого протекает по реакции дегидратации-конденсации на кислотных центрах.

Исследования по превращению метанола в ДМЭ и ДММ проводились также на цеолитных катализаторах – на основе природного клиноптилолита и его модифицированных Co^{2+} , Cu^{2+} формах (КлХ). Образцы катализаторов предварительно обрабатывали раствором $CoCl_2$ и $CuCl_2$ соответственно, промывали, сушили, активировали, затем загружали в реактор, куда при $T = 573$ К подавалась смесь метанола и воздуха. Реакцию проводили при T 403–573 К. Продукты реакции анализировались хроматографически, выход ДМЭ составил на природном клиноптилолите – 21 %, на Co^{2+} – модифицированном образце – 41.3 %, Cu^{2+} – модифицированном – 44 %. Введение небольших количеств катионов Co^{2+} , Cu^{2+} привело к возрастанию активности катализаторов. Изучено влияние парциального давления CH_3OH на выход ДМЭ (максимальный выход ДМЭ достигается при соотношении $CH_3OH : O_2 = 3:1$). В присутствии Co^{2+} , Cu^{2+} – модифицированных форм клиноптилолита проводились также исследования по превращению метанола в ДММ в одну стадию при температурах 403–423 К и давлении 0.1–0.2 МПа на исследуемых катализаторах:



Результаты проведенных опытов показали, что выход ДММ зависит от концентрации метанола, и при определенном содержа-

нии кислорода не зависит от его увеличения в смеси. Понижение температуры реакции до 403 К приводит к увеличению выхода ДММ до 49.3 %, а образование ДМЭ и МФ растет при повышении температуры до 423 К, а это говорит о том, что высокая температура более благоприятна для образования ДМЭ и МФ. Максимальный выход ДММ в данном температурном интервале наблюдается при соотношении спирт: $O_2 = 4 : 1$ и соответствует ≈ 56.0 % при 80 % селективности на Cu^{2+} модифицированном образце клиноптилолита.

Выводы

Установлено, что биметаллические катализаторы $ZrMo_2$, $VFe_{0.2}$ после окислительно-восстановительной обработки проявили достаточно высокую активность и селективность в реакции окисления метанола в ДМЭ и ДММ. В результате $O_2 + H_2$ -обработки на поверхность катализатора сегрегируют активные компоненты катализаторов (Mo; V), переходящие под влиянием реакционной среды в оптимальную степень окисленности, о чем свидетельствуют результаты РФА и РФЭС. Предполагается, что присутствие $Mo^{4+} \leftrightarrow Mo^{5+} \leftrightarrow Mo^{6+}$, $V^{4+} \leftrightarrow V^{5+}$ ионов способствует селективному окислению метанола. Проведение реакции в присутствии O_2 и без O_2 (в анаэробических условиях) показало, что при снижении температуры реакции до 403 К возрастает выход ДММ, а при увеличении температуры до 523 К увеличивается выход ДМЭ. Это свидетельствует о том, что в катализаторе имеются два центра (кислородный и кислотный); процесс окисления метанола, и его дегидратация-конденсация имеют место на различных активных центрах.

На модифицированных Co^{2+} , Cu^{2+} – цеолитных катализаторах на основе природного клиноптилолита проводили исследование по превращению метанола в ДММ в одну стадию, при T 403–423 К и давлении 0.1–0.2 МПа, которое показало, что при соотношении спирт : $O_2 = 4 : 1$ на Cu^{2+} – КлХ выход ДММ составил ≈ 56 % при 80 % селективности. Результаты исследований представляют как теоретический, так и практический интерес.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (грант № EIF/MQM/Elm-Təhsil-1-2016-1(26)-71/07/4).

Список литературы

1. Gayubo A.G., Aguyo A.N., Campo A.E., Tarrío A.M. Kinetic modeling of methanol transformation into olefins on a SAPO-34 // *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2000, v. 39, pp. 292-299.
2. Розовский А.Я. ДМЭ и бензин из природного газа // *Росхимжурнал общества Д.И.Менделеева*, 2003, т. 47, № 6, с. 53-61.
3. Розовский А.Я. Экологически чистое моторное топливо на базе природного газа // *Химия в интересах устойчивого развития*, 2005, № 13, с. 701-712.
4. Хаджиев С.Н., Магомедова М.В., Пересыпкина Е.Г. Механизм реакции синтеза олефинов из метанола и ДМЭ на цеолитных катализаторах // *Нефтехимия*, 2014, т. 54, № 4, с. 243-269.
5. Пат. РФ № 2218988. Катализатор и способ получения ДМЭ из метанола и синтез-газа / А.Я. Розовский, Г.И. Лин, В.С. Соболевский, 20.12.2003.
6. Zheng Jingzhi, Mao Liqiu, Yin Dulin, Wen Bin. The study of the catalytic synthesis of dimethyl ether from methanol using modified kaolin // *Hunanhuagong*, 2000, v. 1, pp. 9-10.
7. Nikonova O.A., Capron M., Fang G., Faye I., Mamebe A.S., Jalowiecki M. Novel approach rhenium oxide catalysts for selective oxidation to DMM // *Journal of Catalysis*, 2011, 279 (2), pp. 310-318.
8. Briand L.E., Bonetto R.D., Sanchez M.F., Thomas, H.J. Structural modelling of coprecipitated VTiO catalysts // *Catalysis Today*, 1996, 32 (1-4), pp. 205-213.
9. Zhang Y., Drake I.J., Briggs D.N., Bell A.N. Synthesis of dimethyl carbonate and dimethoxy methane over Cu- ZSM-5 // *Journal of Catalysis*, 2006, 244, pp. 219-229.
10. Zhao H., Bennici S., Shen J., Auroux A.I. Nature of surface sites of V2O5-TiO2 / SO42- catalysts and reactivity in selective oxidation of methanol to DMM // *Journal of Catalysis*, 2010, 272 (1), pp.176-189.
11. Meng Y.M., Wang T., Chen S., Zhao Y., Ma X., Gong J. Selective oxidation of methanol to DMM on V2O5 – MoO3 / Al2O3 catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*, November 2014, v. 160-161, pp. 161-172.
12. Aliyeva A.M., Efendi A.J., Malikova I.H., Sultanova R.S., Ismaylova T.A., Partial oxidation of aliphatic alcohols on catalyst based hydrides of alloys // *European Applied Sciences*, 2014, № 1, pp. 143-145.
13. Алиева А.М., Эфенди А.Дж., Кожарова Л.И., Магеррамова Л.Г., Фараджев Г.М., Меликова И.Г. Формирование активной поверхности катализаторов, содержащих оксиды ZrV, Mo, Fe в реакции окисления метанола, этанола // III Российский Конгресс по катализу (РОСКАТАЛИЗ), 2017, с. 469.
14. Rustamova J.T., Aliyeva A.M., Effendi A.J., Melikova I.G., Babayev E.M., Magerramova L.G., Aliyev S.M., 2015. Methanol conversion on natural zeolites and their modified forms // *European Journal of Analytical and Applied Chemistry*. Австрия, 2015, № 2, pp. 42-45.
15. Aliyeva A.M., Efendi A.J., Gadjiyeva S.R., Shamilov N.T., Tagiyev D.B., Maharramova L.G., Tagiyev D.B., 2017. Ecologically clean fuels on basis of methanol // *The 6th International Conference Ecological and Environmental Chemistry*, Moldova, 161 p.

References

1. Gayubo A.G., Aguyo A.N., Campo A.E., Tarrío A.M. Kinetic modelling of methanol transformation into olefins on a SAPO-34 // *Industrial Engineering Chemical Research*, 2000, v. 39, pp. 292-299.
2. Rozovkiy A.Ya. DME i benzin iz prirodnogo gaza // *Roskhimzhurnal obshchestva D.I. Mendeleeva*, 2003, t. 47, No 6, s. 53-61.
3. Rozovkiy A.Ya. Ekologicheskii chistoe motornoe toplivo na baze prirodnogo gaza // *Khimiya v interesakh ustoichivogo razvitiya*, 2005, No 13, s. 701-712.
4. Khadzhiyev S.N., Magomedova M.V., Peresyppkina E.G. Mekhanizm reaktсии sinteza olefinov iz metanola i DME na tseolitnykh katalizatorakh // *Neftekhimiya*, 2014, t. 54, No 4, s. 243-269.
5. Pat. RF No 2218988. Katalizator i sposob polucheniya DME iz metanola i sintez-gaza // A.Ya. Rozovkiy, G.I Lin, V.S. Sobolevskiy, 20.12.2003.
6. Zheng Jingzhi, Mao Liqiu, Yin Dulin, Wen Bin. The study of the catalytic synthesis of dimethyl ether from methanol using modified kaolin // *Hunanhuagong*, 2000, v. 1, pp. 9-10.
7. Nikonova O.A., Capron M., Fang G., Faye I., Mamebe A.S., Jalowiecki M. Novel approach to rhenium oxide catalysts for selective oxidation to DMM // *Journal of Catalysis*, 2011, 279 (2), pp. 310-318.
8. Briand L.E., Bonetto R.D., Sanchez M.F., Thomas, H.J. Structural modelling of coprecipitated VTiO catalysts // *Catalysis Today*, 1996, 32 (1-4), pp. 205-213.
9. Zhang Y., Drake I.J., Briggs D.N., Bell A.N. Synthesis of dimethyl carbonate and dimethoxy methane over Cu- ZSM-5 // *Journal of Catalysis*, 2006, 244, pp. 219-229.
10. Zhao H., Bennici S., Shen J., Auroux A.I. Nature of surface sites of V2O5-TiO2 / SO42- catalysts and reactivity in selective oxidation of methanol to DMM // *Journal of Catalysis*, 2010, 272 (1), pp.176-189
11. Meng Y.M., Wang T., Chen S., Zhao Y., Ma X., Gong J. 2014. Selective oxidation of methanol to DMM on V2O5 – MoO3/ Al2O3 catalysts // *Applied Catalysis. B: Environmental*, pp.160-172.
12. Aliyeva A.M., Efendi A.J., Malikova I.H., Sultanova R.S., Ismaylova T.A. Partial oxidation of aliphatic alcohols on catalyst based hydrides of alloys // *European Applied Sciences*, 2014, No 1, pp. 143-145.
13. Aliyeva A.M., Efendi A.J., Kozharova L.I., Magerramova L.G., Faradzhev G.M., Melikov I.G. Formirovanie aktivnoy poverkhnosti katalizatorov, soderzhashchikh oksidy ZrV, Fe v reaktсии okisleniya metanola, etanola // III Rossiyskiy Kongress po katalizu. (ROSKATALIZ), 2017, 469 s.
14. Rustamova J.T., Aliyeva A.M., Effendi A.J., Melikova I.G., Babayev E.M., Magerramova L.G., Aliyev S.M., 2015. Methanol conversion on natural zeolites and their modified forms // *European Journal of Analytical and Applied Chemistry*. Австрия, 2015, № 2, pp. 42-45.
15. Aliyeva A.M., Efendi A.J., Gadjiyeva S.R., Shamilov N.T., Tagiyev D.B., Maharramova L.G., Tagiyev D.B., 2017. Ecologically clean fuels on basis of methanol // *The 6th International Conference Ecological and Environmental Chemistry*, Moldova, 161 p.