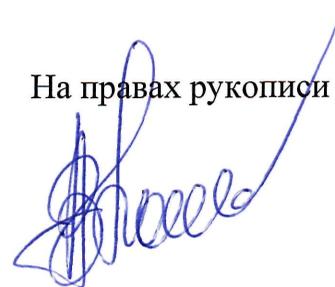


На правах рукописи



**Лавренов Александр Валентинович**

**Физико-химические аспекты формирования катализаторов на основе борат- и сульфатсодержащих оксидов алюминия и циркония для процессов получения экологически чистых моторных топлив и легких алкенов**

02.00.04 - Физическая химия

05.17.07 - Химическая технология топлива  
и высокоэнергетических веществ

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Омск 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте проблем переработки углеводов Сибирского отделения Российской академии наук

**Научный консультант:**

**Дуплякин Валерий Кузьмич**, доктор химических наук, доцент

**Официальные оппоненты:**

**Максимов Антон Львович**, доктор химических наук, профессор РАН, ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, заведующий лабораторией химии углеводов, временно исполняющий обязанности директора

**Водянкина Ольга Владимировна**, доктор химических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», ведущий научный сотрудник лаборатории каталитических исследований

**Ламберов Александр Адольфович**, доктор технических наук, профессор, Химический институт им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», заведующий лабораторией адсорбционных и каталитических процессов, заместитель директора по связям с промышленностью и коммерциализации

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук

Защита состоится 10 октября 2017 г. в 10:00 часов на заседании диссертационного совета Д 003.075.05 на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24, конференц-зал ИХХТ СО РАН (факс +7(391)242-41-08, e-mail: dissovet@icct.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии и химической технологии СО РАН [www.icct.ru](http://www.icct.ru).

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2017 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Бурмакина Галина Вениаминовна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Производства моторных топлив и пластических масс составляют основу мировой экономики, в том числе и российской, и определяют эффективность работы всех без исключения нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий. Современный уровень требований к качеству моторных топлив связан не только с необходимостью обеспечения их эксплуатационных характеристик, но и обязательно с экологической безопасностью работы автотранспорта. Последняя, прежде всего, обеспечивается ограничениями на содержание ароматических углеводородов и соединений серы в товарных бензинах и дизельных топливах.

Реализация экологических требований основана на наращивании мощностей по получению синтетических компонентов топлив из легких алкенов  $C_2-C_4$  с применением каталитических процессов олигомеризации, алкилирования изобутана и др. При этом немаловажно, что используемые в качестве сырьевых этиленовая, пропиленовая и бутиленовая фракции могут быть получены не только в процессах пиролиза и крекинга нефтяного сырья, но и при переработке природного газа по технологиям процесса Фишера-Тропша и окислительного пиролиза, а также из растительной биомассы. С другой стороны легкие алкены  $C_2-C_4$  являются основными мономерами для производства пластических масс. Рост потребления полипропилена, сополимеров пропилена и бутенов требует технологического регулирования традиционного кратного превосходства объемов производимого этилена над объемами получения пропилена и бутенов, в том числе за счет процессов метатезиса. Дополнительные возможности получения компонентов экологически чистых моторных топлив, которые еще только ждут своей практической реализации, связаны с процессами гидропереработки различных видов углеродсодержащего сырья. Среди них особое внимание исследователей привлекает гидроизомеризация бензолсодержащих нефтяных фракций для получения бензинов.

Реализованные в промышленности процессы олигомеризации пропилена и бутенов, а так же алкилирования изобутана этими же алкенами, отличаются применением специфических кислотных катализаторов. Фосфорно-кислотные катализаторы («твердая фосфорная кислота») олигомеризации имеют короткий срок службы (6-12 месяцев) и не могут быть подвергнуты регенерации и повторному использованию из-за потери механических свойств в результате цементации. Использование сульфоновых смол ограничено их низкой термостабильностью (до 200 °С). Жидкие кислоты ( $H_2SO_4$ , HF) как катализаторы алкилирования вызывают проблемы с коррозионной стойкостью оборудования, с защитой окружающей среды, а главное требуют отделения от продуктовой смеси и утилизации. Главным недостатком действующих промышленных процессов «перевода» этилена в пропилен является многостадийность и необходимость использования отдельных катализаторов и условий для осуществления каждой из стадий: димеризации этилена и изомеризации бутена-1 в бутены-2, метатезиса этилена и бутенов-2 с образованием пропилена.

Между тем представляется возможным подбор новых гетерогенных кислотных и полифункциональных катализаторов для олигомеризации как алкенов  $C_3-C_4$ , так и этилена, для алкилирования изобутана бутенами, для одностадийных вариантов процессов получения пропилена из этилена, а также для

гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций в рамках такого класса материалов как анион-модифицированные оксиды металлов. Положительными сторонами использования подобных катализаторов наряду с активностью и селективностью могут быть простота получения в промышленных условиях, низкая стоимость и термическая стабильность, обеспечивающая возможность проведения многократной окислительной регенерации. В рамках данной работы в качестве основы для приготовления и подбора катализаторов использованы борат- и сульфатсодержащие оксиды алюминия и циркония, а также их композиции. Побудительными мотивами такого выбора с химической точки зрения были: средний уровень кислотности боратсодержащего оксида алюминия, обеспечивающий протекание в его присутствии реакций изомеризации положения двойной связи в алкенах, дегидратации спиртов и также необходимый для протекания олигомеризации пропилена и бутенов; известная активность массивного сульфатированного диоксида циркония в низкотемпературных реакциях изомеризации алканов и алкилирования изобутана бутенами. С практической стороны выбор был связан с имеющимся большим опытом промышленного приготовления высокопористых модификаций оксидов алюминия и циркония, а также нанесенных металлических, оксидных, сульфидных катализаторов с их применением.

**Цель работы** состояла в создании научных основ конструирования новых кислотных и полифункциональных катализаторов на основе борат- и сульфатсодержащих оксидов алюминия и циркония для процессов получения компонентов экологически чистых моторных топлив и легких алкенов.

В рамках достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи**:

- определение влияния способа приготовления и химического состава боратсодержащих оксидов алюминия ( $B_2O_3/Al_2O_3$ ,  $B_2O_3-Al_2O_3$ ) и циркония ( $B_2O_3-ZrO_2$ ) на их физико-химические свойства, активность, селективность и стабильность в олигомеризации бутенов в зависимости от условий проведения процесса;

- определение влияния способа приготовления и химического состава системы  $NiO/B_2O_3-Al_2O_3$  на ее физико-химические свойства, активность, селективность в олигомеризации этилена в зависимости от условий проведения процесса;

- определение влияния способа приготовления и химического состава сульфатированного диоксида циркония ( $SO_4^{2-}-ZrO_2$ ) на его физико-химические свойства, активность, селективность и стабильность в алкилировании изобутана бутенами в зависимости от условий проведения процесса;

- определение влияния химического состава системы  $Pt/SO_4^{2-}-ZrO_2-Al_2O_3$  на соотношение ее кислотных и гидрирующих свойств и показатели процесса гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций в зависимости от условий проведения процесса;

- определение влияния способа приготовления и химического состава систем  $NiO(PdO)-Re_2O_7/B_2O_3-Al_2O_3$  на показатели и закономерности процесса одностадийного получения пропилена из этилена;

- определение закономерностей процесса одностадийного получения пропилена из этилена на катализаторе  $PdO-Re_2O_7/SO_4^{2-}-ZrO_2-Al_2O_3$ .

**Методология исследования** включала в себя: предварительный выбор композиций катализаторов с учетом литературных и патентных данных, а также достижения термодинамически благоприятных условий протекания целевых реакций; варьирование химического состава и условий приготовления катализаторов; изучение их физико-химических свойств и состояния активной поверхности; получение оценок активности, селективности и стабильности действия катализаторов; определение оптимальных условий осуществления процессов.

**Научная новизна.** Систематические экспериментальные исследования анион-модифицированных оксидов алюминия и циркония в широком интервале содержаний модификаторов и условий получения позволили установить общие закономерности формирования данных оксидных катализаторов. Показано, что фазовый состав, структурные, текстурные и кислотные характеристики борат- и сульфатсодержащих оксидов алюминия и циркония определяются содержанием модификаторов и температурой их формирования. Активное состояние нанесенных компонентов в полифункциональных катализаторах, полученных на основе борат- и сульфатсодержащих оксидов алюминия и циркония, и их каталитические свойства зависят от характера взаимодействия с поверхностью оксидного носителя, определяемого содержанием аниона-модификатора.

Впервые показана возможность применения боратсодержащих оксидов алюминия и циркония в качестве катализаторов олигомеризации бутенов, а также системы  $\text{NiO/B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  в качестве катализатора олигомеризации этилена. Показано, что активация этилена на катализаторе происходит с участием октаэдрических ионов  $\text{Ni}^{2+}$ , находящихся в окружении боратных анионов, а скорость реакции в газовой фазе подчиняется уравнению первого порядка по этилену с образованием продуктов олигомеризации, состав которых соответствует распределению Шульца-Флори. Установлено влияние давления и содержания этилена в сырьевой смеси на степень превращения этилена и состав продуктов олигомеризации.

Показано, что наибольшая селективность алкилирования изобутана бутенами обеспечивается сульфатированным диоксидом циркония, имеющим смешанный фазовый состав с преобладанием моноклинной модификации  $\text{ZrO}_2$ . Показано, что формирование  $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$  на поверхности оксида алюминия и силикагеля обеспечивает достижение кислотных и каталитических свойств нанесенных систем на уровне массивного катализатора. По результатам исследования продуктов, закрепляющихся на поверхности катализаторов в ходе алкилирования, предложены направления побочных превращений изобутана и бутенов, определяющих развитие быстрой дезактивации цирконосульфатных систем.

Впервые показано, что с ростом содержания оксида алюминия в системе  $\text{Pt/SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  снижается ее кислотность и повышается селективность реакций изомеризации гептана и циклогексана, а также возрастает ее активность в реакции гидрирования бензола. Это связано с увеличением доли платины, находящейся на поверхности катализатора в металлическом состоянии.

Проведен теоретический анализ и построена математическая модель процесса одностадийного получения пропилена из этилена, позволяющая учитывать как кинетический, так и термодинамический контроль для последовательно протекающих реакций димеризации этилена, позиционной изомеризации образующихся бутенов, метатезиса этилена и бутенов-2. Показано,

что в случае кинетического контроля димеризации этилена в бутен-1 теоретически возможно достижение выхода пропилена на уровне 60 мас.% при низких температурах (40-60 °С) и степени превращения этилена около 80 %.

Впервые получены катализаторы одностадийного получения пропилена из этилена на основе систем  $\text{NiO-Re}_2\text{O}_7/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pd-Re}_2\text{O}_7/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{PdO-Re}_2\text{O}_7/\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Изучены кинетические закономерности процесса для данных катализаторов в соответствии с предложенной математической моделью. Выявлено, что наиболее высокой активностью обладают палладийсодержащие катализаторы.

**Практическая значимость работы.** Полученные результаты позволили предложить новые стабильные и высокоактивные катализаторы ряда процессов получения компонентов экологически чистых моторных топлив и легких алкенов: (1) система  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  для олигомеризации промышленной бутан-бутеновой фракции; (2) система  $\text{NiO/B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  как катализатор олигомеризации этилена; (3) нанесенный катализатор  $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$  для алкилирования изобутана бутенами; (4) система  $\text{Pt/SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  как катализатор гидроизомеризации бензолсодержащих фракций; (5) система  $\text{PdO-Re}_2\text{O}_7/\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  как катализатор одностадийного получения пропилена из этилена.

Эффективность разработанных кислотных и полифункциональных каталитических систем не уступает, а по некоторым показателям превосходит эффективность промышленных катализаторов, используемых для данных процессов. Кроме того, катализаторы на основе борат- и сульфатсодержащих оксидов алюминия и циркония отличаются возможностью длительной эксплуатации и регенерируемостью.

Разработанные катализаторы могут являться основой для создания новых технологий получения легких алкенов, бензиновых и дизельных топлив, удовлетворяющих требованиям экологической безопасности, а также способствовать развитию таких базовых технологий глубокой переработки нефти и газа, как крекинг и пиролиз.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Катализаторы олигомеризации бутенов и этилена на основе боратсодержащего оксида алюминия и основные зависимости между их химическим составом, физико-химическими характеристиками и каталитическими свойствами. Кинетические закономерности олигомеризации этилена на катализаторе  $\text{NiO/B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

2. Взаимосвязь между условиями получения цирконосульфатных систем, их физико-химическими свойствами и каталитическим поведением в процессе алкилирования изобутана бутенами.

3. Закономерности формирования оксидных носителей  $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , влияние содержания оксида алюминия в системе  $\text{Pt/SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  на ее кислотные свойства, состояние платины и на каталитическую активность в процессе гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций.

4. Математическая модель для каталитического превращения этилена в пропилен. Катализаторы  $\text{NiO-Re}_2\text{O}_7/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PdO-Re}_2\text{O}_7/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PdO-Re}_2\text{O}_7/\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  и способы одностадийного получения пропилена из этилена с их применением.

**Апробация работы.** Результаты работы были представлены на всероссийских, международных научных конференциях и семинарах. В их числе: 12<sup>th</sup> International Congress on Catalysis (2000, Испания, Гранада), Российская конференция «Актуальные проблемы нефтехимии» (2001, Россия, Москва), VI Российская конференция «Механизмы каталитических реакций» (2002, Россия, Москва), Russian-Dutch Workshop «Catalysis for sustainable development» (2002, Россия, Новосибирск), V Российская конференция «Научные основы приготовления и технологии катализаторов», IV Российская конференция «Проблемы дезактивации катализаторов» (2004, Россия, Омск), II Российская конференция «Актуальные проблемы нефтехимии» (2005, Россия, Уфа), конференция «Молекулярный дизайн катализаторов и катализ в процессах переработки углеводородов и полимеризации» (2005, Россия, Омск), VII Российская конференция «Механизмы каталитических реакций» (с международным участием) (2006, Россия, С.-Петербург), III International Conference «Catalysis: Fundamentals and Application» (2007, Россия, Новосибирск), XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (2007, Россия, Москва), VI Российская конференция «Научные основы приготовления и технологии катализаторов», V Российская конференция «Проблемы дезактивации катализаторов» (2008, Россия, п. Новомихайловка), XXII Российская конференция по электронной микроскопии «ЭМ'2008» (2008, Россия, Черноголовка), VIII International Conference «Mechanisms of Catalytic Reactions» (2009, Россия, Новосибирск), III Российская конференция «Актуальные проблемы нефтехимии» (2009, Россия, Звенигород), International Conference «Catalysis for Renewable Sources: Fuel, Energy, Chemicals» (2010, Россия, С.-Петербург), IV Семинар памяти профессора Ю.И. Ермакова «Молекулярный дизайн катализаторов и катализ в процессах переработки углеводородов и полимеризации» (2010, Россия, п. Листвянка, Иркутская обл.), Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (2011, Россия, Москва), 15<sup>th</sup> International Congress on Catalysis (2012, Германия, Мюнхен), 11<sup>th</sup> European Congress on Catalysis (2013, Франция, Лион), Third Russian-German Seminar on Catalysis «Bridging the Gap between Model and Real Catalysis. Energy-Related Catalysis» (2013, Россия, Иркутск), II Российско-Азербайджанский симпозиум с международным участием «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки» (2013, Россия, С.-Петербург), международная конференция «Каталитические процессы нефтепереработки, нефтехимии и экологии» (2013, Узбекистан, Ташкент), II Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (2014, Россия, Самара), EuropaCat XII. Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources (2015, Россия, Казань), V Семинар памяти профессора Ю.И. Ермакова «Молекулярный дизайн катализаторов и катализ в процессах переработки углеводородов и полимеризации: от фундаментальных исследований к практическим приложениям» (2015, Россия, Республика Алтай), II Научно-технологический симпозиум «Нефтепереработка: катализаторы и гидропроцессы» (2016, Белград, Сербия).

**Личный вклад автора.** Постановка работы, определение ее цели и задач, выбор объектов и методов исследования проведены автором. Автор играл ключевую роль в обработке, интерпретации, обобщении экспериментальных данных, в подготовке их к публикации и в представлении на научных конференциях. Существенная часть работы по приготовлению катализаторов и изучению их свойств в реакциях превращения углеводородов была выполнена

автором или при его непосредственном участии. В проведении исследований принимали участие сотрудники, аспиранты и студенты лаборатории каталитических превращений углеводородов ИППУ СО РАН, а также сотрудники лаборатории аналитических и физико-химических методов исследования ИППУ СО РАН и ЦКП ОНЦ СО РАН. Часть исследований проведена совместно с сотрудниками ИК СО РАН. В ходе выполнения работы отдельные ее результаты были представлены в виде кандидатских диссертаций – одна автором и три, подготовленные под его научным руководством.

**Публикации.** Основные результаты диссертации представлены в 33 статьях в рецензируемых изданиях, из которых 4 обзорного характера и одна в составе монографии, а также в 106 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях. Получено 4 патента РФ.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация включает в себя введение, 5 глав, заключение, выводы и список литературы. Объем работы составляет 396 страниц, включая 92 рисунка и 59 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 358 наименований.

Работа выполнялась согласно планам НИР (госзадание) ИППУ СО РАН (2004-2016), в том числе по Программам Президиума РАН № 18 (проект 18.9, 2009-2011), № 19 (проект 19.12, 2009-2011), № 3 (проект 3.12, 2012-2014), № 8 (проект 8.6, 2012-2014), а также в рамках грантов Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых и ведущих научных школ Российской Федерации (НШ-2287.2003.3, НШ-8552.2006.3, НШ-5797.2008.3), РФФИ (07-03-00271-а, 13-03-1225) и государственных контрактов № 02.190.11.009 (2003-2006), № 7410.1003702.06.021 (2007-2009).

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **Введение**

Во введении обоснована актуальность работы, научного и практического значения выбранной темы, сформулирована цель работы и определены задачи исследования.

### **Глава 1 Катализаторы олигомеризации бутенов и этилена на основе боратсодержащих оксидов алюминия и циркония**

Первая часть главы посвящена литературному обзору, в котором рассматриваются основные виды систем, используемых в качестве гетерогенных катализаторов олигомеризации легких алкенов  $C_2-C_4$ , таких как «твердая фосфорная кислота», аморфные алюмосиликаты, цеолиты, ионнообменные смолы, анион-модифицированные оксиды металлов, а также никельсодержащие катализаторы. Рассмотрены как действующие в промышленности, так и перспективные для практического использования технологии получения компонентов моторных топлив путем гетерогенной олигомеризации легких алкенов  $C_2-C_4$ .

Во второй части главы представлены полученные результаты и их обсуждение.

## Системы $B_2O_3/Al_2O_3$ , $B_2O_3-Al_2O_3$ и $B_2O_3-ZrO_2$ как катализаторы олигомеризации бутенов

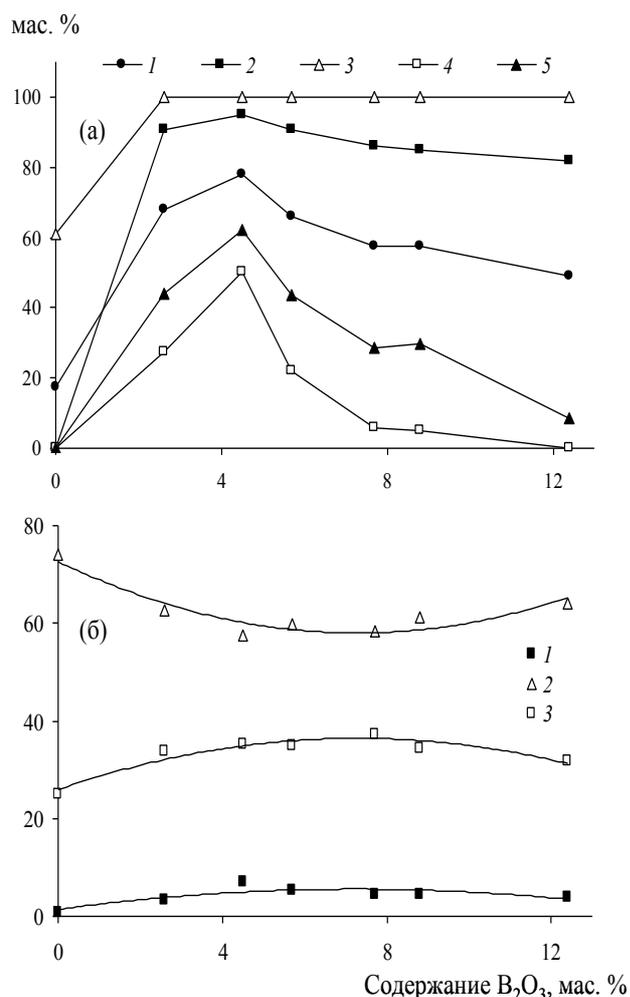


Рис. 1 - Влияние содержания  $B_2O_3$  в катализаторах  $B_2O_3/Al_2O_3$  на степень превращения бутенов (а) и состав продуктов олигомеризации (б) при  $150\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $8,0\text{ МПа}$ ,  $w=1,0\text{ ч}^{-1}$ .

(а): 1 – сумма бутенов; 2 – бутен-1; 3 – изобутен; 4 – транс-бутен-2; 5 – цис-бутен-2.

(б): 1 –  $C_5-C_7$ ; 2 –  $C_8$ ; 3 –  $C_9+$

Для приготовления образцов боратсодержащего оксида алюминия использовали два метода: пропитка  $\gamma-Al_2O_3$  водно-метанольным раствором ортоборной кислоты ( $B_2O_3/Al_2O_3$ ) и пропитка псевдобемита (Пб) водным раствором ортоборной кислоты ( $B_2O_3-Al_2O_3$ ). Образцы  $B_2O_3-ZrO_2$  получали пропиткой гидрата диоксида циркония водным раствором ортоборной кислоты.

Получение катализаторов  $B_2O_3/Al_2O_3$  с содержанием оксида бора от 2,6 до 12,4 мас.% приводит к снижению их удельной поверхности на 9-60  $m^2/g$  и объема пор на 0,02-0,14  $cm^3/g$  по сравнению с исходным носителем (196  $m^2/g$ , 0,55  $cm^3/g$ ). Для содержания оксида бора 8,8 мас.% и более по данным РФА эти изменения связываются с накоплением  $B_2O_3$  на поверхности катализаторов. Одновременно по данным ИК-спектроскопии на поверхности происходит снижение числа В-ОН групп, которые могут являться БКЦ, активными в процессе олигомеризации. Это коррелирует с данными каталитических измерений. Как видно из данных рис. 1  $\gamma-Al_2O_3$  показывает себя как малоактивный катализатор олигомеризации, обеспечивающий превращение только изобутена и не более чем на 61 %.

Модифицирование  $B_2O_3$  приводит к резкому увеличению как общей степени превращения бутенов (в 2,7-4,5 раза), так и степеней превращения их отдельных изомеров. Для всех образцов  $B_2O_3/Al_2O_3$  значения степени превращения изомеров бутенов располагаются в ряд изобутен > бутен-1 > цис-бутен-2 > транс-бутен-2, что соответствует реакционной способности этих углеводородов в условиях кислотного катализа. Это дало возможность проследить за изменением состояния активных центров на поверхности катализаторов по мере увеличения содержания  $B_2O_3$ .

Степень превращения наиболее реакционно-способного изомера бутенов – изобутена – не зависит от содержания  $B_2O_3$  и является полной. Таким образом, на поверхности системы  $B_2O_3/Al_2O_3$  всегда формируются центры, силы и числа

которых достаточно для эффективного протекания олигомеризации изобутена. Зависимости степеней превращения *n*-бутенов от содержания  $V_2O_3$  носят экстремальный характер с общей точкой максимума при содержании модификатора 4,5 мас.%. Групповой состав продуктов олигомеризации, состоящих преимущественно из алкенов  $C_{5+}$ , значительно меньше, чем степень превращения бутенов зависит от химического состава.

Для образца катализатора  $V_2O_3/Al_2O_3$  с содержанием  $V_2O_3$  4,5 мас.% на основе метода планирования эксперимента показано (табл. 1), что высокая степень превращения бутенов 91,3-92,1 % обеспечивается только при массовой скорости подачи бутенов  $0,5 \text{ ч}^{-1}$ . В сочетании с температурой процесса  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  это позволяет получать жидкие продукты олигомеризации, обогащенные алкенами  $C_5-C_7$  на 27,1-29,5 мас.%, а алкенами  $C_8$  на 48,2-54,0 мас.%. Таким образом, данный катализатор может быть использован для получения легкого компонента бензиновых топлив. За 14 часов работы катализатора степень превращения бутенов снижается не более чем на 13 %. Проведение окислительной регенерации позволяет восстанавливать активность и селективность катализатора.

Таблица 1 – Влияние условий процесса олигомеризации на степень превращения бутенов (*X*) и состав жидких продуктов  $C_{5+}$  для образца катализатора  $V_2O_3/Al_2O_3$  с содержанием  $V_2O_3$  4,5 мас.%.

<i>t</i> , $^\circ\text{C}$	<i>P</i> , МПа	<i>w</i> , $\text{ч}^{-1}$	<i>X</i> , %	Состав $C_{5+}$ , мас.%		
				$C_5-C_7$	$C_8$	$C_{9+}$
150	4,0	1,0	54,8	5,5	74,3	20,2
200	4,0	1,0	66,3	19,7	62,6	17,7
150	4,0	0,5	89,2	14,8	50,1	35,1
200	4,0	0,5	92,1	29,5	53,9	16,6
150	8,0	1,0	77,8	7,2	57,6	35,2
200	8,0	1,0	82,7	28,8	54,0	17,2
150	8,0	0,5	86,8	10,0	51,4	38,6
200	8,0	0,5	91,3	27,1	48,2	24,7

Значительно более сложно протекает формирование  $V_2O_3-Al_2O_3$  в ходе термообработки псевдобемита, предварительно пропитанного водным раствором ортоборной кислоты. Результаты ДТА образцов  $V_2O_3-Al_2O_3$  свидетельствуют о затруднении кристаллизации оксида алюминия в присутствии  $V_2O_3$ . С ростом содержания  $V_2O_3$  пик на кривых ДТА (третий эндоэффект), соответствующий процессу дегидроксилирования, который идет одновременно с образованием кристаллического оксида алюминия, уширяется и его максимум смещается в более высокотемпературную область. По данным терморентгенографии начало кристаллизации фазы  $\gamma-Al_2O_3$  для псевдобемита приходится на температуру  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , а для образца с содержанием  $V_2O_3$  10 мас.% на  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Повышение содержания  $V_2O_3$  (15-25 мас.%) приводит к образованию рентгеноаморфных систем даже при  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . При содержании  $V_2O_3$  30 мас.% происходит кристаллизация фаз  $2Al_2O_3 \cdot V_2O_3$  или  $V_2O_3$ .

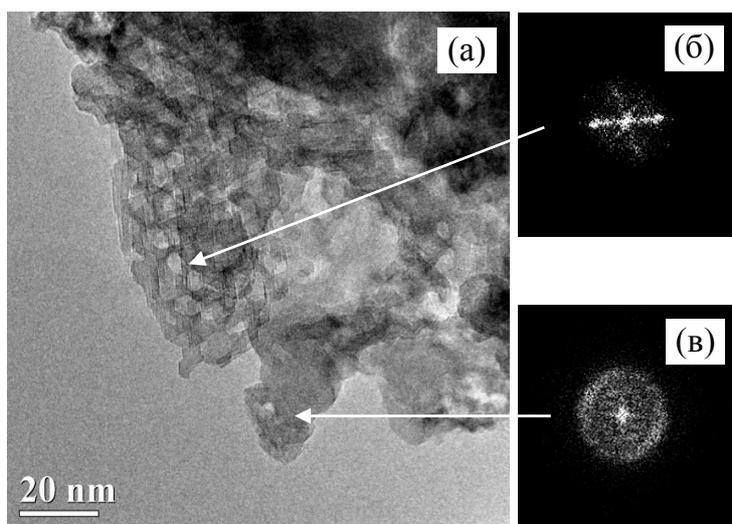


Рис. 2 - Электронная микрофотография образца  $V_2O_3-Al_2O_3$  (20 мас.%  $V_2O_3$ ), 550 °С (а), электроннограмма (Фурье-преобразование) кристаллической фазы (б), электроннограмма (Фурье-преобразование) аморфной фазы (в)

Реальная структура  $V_2O_3-Al_2O_3$ , находящегося в рентгеноаморфном состоянии, была оценена по данным ПЭМВР (рис. 2). Такая система характеризуется наличием фазовых состояний двух типов. Первое состояние представлено агрегатами игольчатой или неправильной формы, состоящими из пластинчатых кристаллитов (3-5 нм) с параметрами кристаллической решетки 0,197 и 0,240 нм, которые соответствуют межплоскостным расстояниям  $\gamma-Al_2O_3$ . Второе характеризуется аморфными образованиями с размерами от 5 нм и более.

Помимо фазового состояния от химического состава и температуры формирования системы  $V_2O_3-Al_2O_3$  сильно зависят ее текстурные характеристики и уровень кислотных свойств. Зависимость  $S_{уд}$  от содержания  $V_2O_3$  имеет экстремальный характер. Максимальное значение наблюдается для образца с массовой долей  $V_2O_3$  5 мас.% (292 м<sup>2</sup>/г), что существенно выше, чем для образца исходного  $\gamma-Al_2O_3$  (219 м<sup>2</sup>/г). Последующее снижение значений  $S_{уд}$ , по-видимому, вызывается накоплением в составе системы алюмобората  $2Al_2O_3 \cdot V_2O_3$  и свободного  $V_2O_3$ .

По данным ТПД аммиака образцы  $V_2O_3-Al_2O_3$  отличаются более высоким количеством кислотных центров по сравнению с  $\gamma-Al_2O_3$ . Следует отметить, что максимум количества сильных кислотных центров (интервал десорбции 300-550 °С) приходится на образец с содержанием  $V_2O_3$  5 мас.%. Для катализаторов с массовой долей  $V_2O_3$  10 и 15 % наблюдается максимальное количество кислотных центров средней силы (интервал десорбции 150-300 °С), которое незначительно снижается с дальнейшим ростом содержания  $V_2O_3$ .

Затруднение кристаллизации  $\gamma-Al_2O_3$ , повышение его дисперсности, образование аморфных фаз, увеличение пористости и кислотности при формировании системы  $V_2O_3-Al_2O_3$  – все это может быть объяснено химическим взаимодействием ее компонентов, которое реализуется как на стадиях первичного контактирования соединений-предшественников (псевдобемита и ортоборной кислоты), так и на стадиях сушки и последующей высокотемпературной обработки. Продукты такого взаимодействия, например, алюмобораты, в зависимости от химического состава системы могут препятствовать образованию кристаллитов  $\gamma-Al_2O_3$  вообще, либо их сращиванию за счет эффекта «обволакивания». Наличие химического взаимодействия между оксидами бора и алюминия в системе  $V_2O_3-Al_2O_3$  прямо подтверждается данными ИК- и ЯМР-спектроскопии.

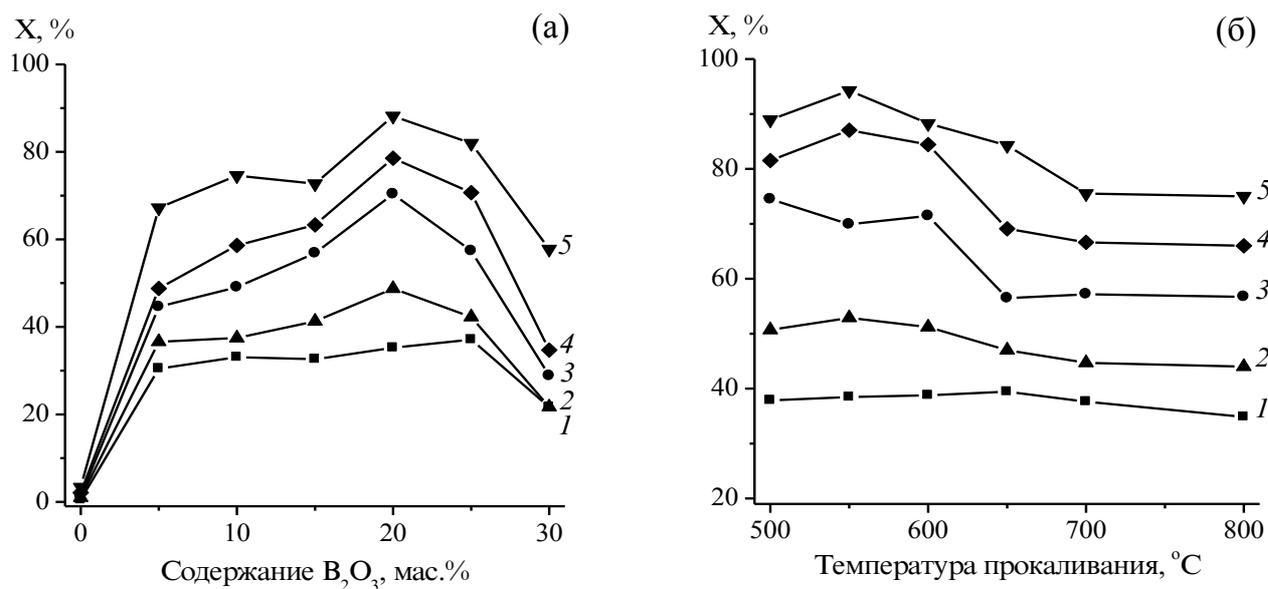


Рис. 3 - Влияние химического состава (а) и температуры прокалывания (б)  $V_2O_3-Al_2O_3$  на степень превращения бутенов при различных температурах олигомеризации, °C: 1 – 40, 2 – 80, 3 – 120, 4 – 150, 5 – 200 (8 МПа,  $w=1,3 \text{ ч}^{-1}$ )

Зависимость степени превращения бутенов от химического состава системы  $V_2O_3-Al_2O_3$  имеет экстремальный характер (рис. 3а). При этом наиболее высокой активностью обладает образец с массовой долей  $V_2O_3$  20 %, а в качестве наиболее оптимальной может быть выбрана температура прокалывания 550 °C (рис. 3б).

Образец катализатора  $V_2O_3-Al_2O_3$  (20 мас.%  $V_2O_3$ , прокалывание 550 °C) обладает более высокой активностью по сравнению с образцом  $V_2O_3/Al_2O_3$  (4,5 мас.%  $V_2O_3$ , прокалывание 600 °C), что подтверждается не только уровнем степени превращения бутенов (94,3-96,6 % против 91,3-92,1 % при 200 °C), но и возможностью использования более высокой массовой скорости подачи бутенов ( $1,3 \text{ ч}^{-1}$  против  $0,5 \text{ ч}^{-1}$ ). Однако образующиеся при этом на образце  $V_2O_3-Al_2O_3$  жидкие продукты олигомеризации отличаются высоким содержанием высококипящих алкенов  $C_{9+}$  (54,7 мас.%) при доле алкенов  $C_8$  до 35,3 мас.%, что позволяет говорить о возможности использования такого катализатора для получения тяжелых компонентов бензинов, реактивного топлива или низкозастывающих высокоцетановых топлив для дизельных двигателей.

Также как и для системы  $V_2O_3-Al_2O_3$  присутствие оксида бора принципиально влияет на кристаллизацию диоксида циркония в системе  $V_2O_3-ZrO_2$ . По данным ДСК для гидрата диоксида циркония, обработанного ортоборной кислотой, с ростом содержания  $V_2O_3$  наблюдается повышение температуры кристаллизации  $ZrO_2$ , сопровождающейся экзотермическим тепловым эффектом. При этом величина теплового эффекта монотонно снижается, что свидетельствует о ее затруднении.

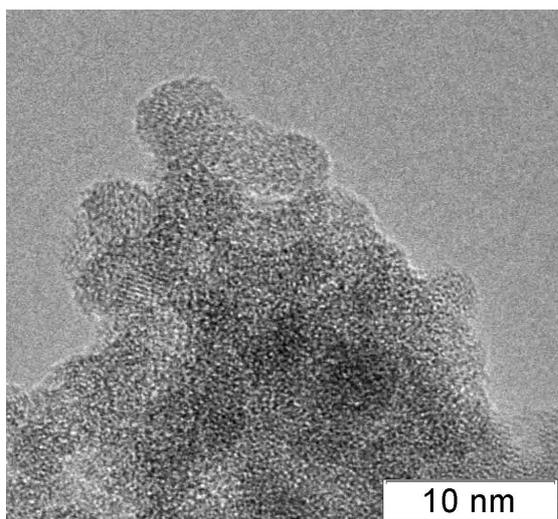


Рис. 4 - Электронная микрофотография образца  $B_2O_3-ZrO_2$  с содержанием  $B_2O_3$  20 мас.%, прокаливание  $600\text{ }^\circ\text{C}$

В общем случае кристаллизация приводит к образованию двух модификаций  $ZrO_2$  – метастабильной тетрагональной ( $t-ZrO_2$ ) и моноклинной ( $m-ZrO_2$ ). По данным РФА для прокаленных при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  образцов в отсутствие модификатора образуется  $ZrO_2$ , в котором преобладает термодинамически устойчивая в данных условиях  $m$ -фаза (60 %). С ростом содержания  $B_2O_3$  в системе доля фазы  $t-ZrO_2$  достигает 90-100 % при 5-10 мас.%  $B_2O_3$ . Образцы, содержащие 15-25 мас.%  $B_2O_3$ , являются рентгеноаморфными с гало на дифрактограммах в области  $30\text{ }^\circ$  угла  $2\theta$ , которое свидетельствует о присутствии высокодисперсных частиц  $t-ZrO_2$ . Это подтверждается данными ПЭМ (рис. 4).

Образец, содержащий 20 мас.%  $B_2O_3$ , состоит в основном из аморфной фазы, на отдельных участках поверхности которой наблюдаются кристаллиты  $ZrO_2$  с характерными размерами 3-5 нм. Фазовый состав системы  $B_2O_3-ZrO_2$  зависит и от температуры прокаливания. У образца, содержащего 5 мас.%  $B_2O_3$ , кристаллизация  $ZrO_2$  начинается при  $550\text{ }^\circ\text{C}$  с образованием только  $t$ -модификации. При  $700\text{ }^\circ\text{C}$  наблюдаются обе модификации. Образцы с 20 мас.%  $B_2O_3$  сохраняют аморфность по РФА до  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . И только при  $800\text{ }^\circ\text{C}$  происходит кристаллизация  $ZrO_2$ .

Затруднение кристаллизации и связанное с этим влияние содержания  $B_2O_3$  на фазовое состояние и дисперсность  $ZrO_2$  определяют экстремальный характер зависимости величины удельной поверхности  $B_2O_3-ZrO_2$  от его химического состава. Максимальные значения  $S_{уд}$  (223-234  $\text{м}^2/\text{г}$ ) характерны для рентгеноаморфных образцов (20-25 мас.%  $B_2O_3$ ) и в 1,7-1,8 раза превышают уровень удельной поверхности для  $ZrO_2$ . Образцы  $B_2O_3-ZrO_2$  также отличаются более высоким количеством кислотных центров. По данным ТПД аммиака для образца, содержащего 20 мас.%  $B_2O_3$ , по сравнению с  $ZrO_2$  различие составляет в 2,3 раза (530 и 230  $\text{мкмоль}/\text{г}$  соответственно).

Существенно более высокий уровень кислотных свойств  $B_2O_3-ZrO_2$  по сравнению с  $ZrO_2$  подтвердили результаты каталитических испытаний. Степень превращения бутенов на образцах  $B_2O_3-ZrO_2$  (5-25 мас.%  $B_2O_3$ ) практически в 2 раза превышает значения, достигаемые на  $ZrO_2$ . Максимальные значения степени превращения бутенов 65,0-70,0 % обеспечиваются при температуре  $200\text{ }^\circ\text{C}$  и уступают достигаемым в тех же условиях на катализаторе  $B_2O_3-Al_2O_3$ . Составы образующихся на обоих катализаторах жидких продуктов олигомеризации являются практически идентичными.

### **Система $NiO/B_2O_3-Al_2O_3$ как катализатор олигомеризации этилена**

Бифункциональные системы, содержащие соединения никеля, закрепленные на поверхности различных кислотных носителей, являются известными гетерогенными катализаторами олигомеризации этилена. Активация молекул этилена и его олигомеризация происходят с участием катионов никеля по

механизму металлокомплексного катализа, а на кислотных центрах носителя реализуются вторичные превращения образовавшихся из этилена алкенов  $C_{4+}$  по направлениям изомеризации и олигомеризации. Установленная ранее возможность использования боратсодержащего оксида алюминия в качестве кислотного катализатора олигомеризации бутенов предопределила рассмотрение системы  $NiO/V_2O_3-Al_2O_3$  в качестве катализатора олигомеризации этилена.

Образцы  $NiO/V_2O_3-Al_2O_3$  готовили обработкой боратсодержащего оксида алюминия ( $V_2O_3-Al_2O_3$ ) растворами нитрата никеля в условиях избытка раствора (адсорбционное закрепление) или в расчете на полное заполнение пор (пропитка).

Изучение адсорбции катионов никеля на образцах  $V_2O_3-Al_2O_3$  показало, что рост содержания  $V_2O_3$  в составе носителя до 15 мас.% приводит к росту величины адсорбции. Максимальный уровень содержания адсорбированного никеля не превышает 3 мас.%. Более высокие значения содержания Ni в образцах системы  $NiO/V_2O_3-Al_2O_3$  могут быть достигнуты только в условиях пропитки (табл. 2).

Таблица 2 – Химический состав катализаторов  $NiO/V_2O_3-Al_2O_3$

Номинальное содержание $V_2O_3$ в носителе, мас.%	Метод введения Ni и его содержание, мас.%	
	Адсорбция	Пропитка
0	0,59±0,02	0,59±0,03
2	0,93±0,03	0,94±0,02
5	1,47±0,02	1,59±0,02
10	1,85±0,13	1,90±0,04
15	3,12±0,12	3,18±0,15
20	2,73±0,23	2,86±0,07
30	1,71±0,02	1,81±0,06
20	-	0,73±0,02
20	-	1,47±0,03
20	-	3,82±0,03
20	-	7,32±0,06
20	-	11,33±0,20
20	-	18,25±0,13
20	-	30,13±0,15

РФА позволил зафиксировать присутствие фазы кубического оксида никеля (ОКР 21,4 нм) только для образца с содержанием Ni 30,13 мас.%, что говорит о высокой дисперсности соединений Ni на поверхности  $V_2O_3-Al_2O_3$  в области содержаний примерно до 20 мас.%. По данным ПЭМ в образцах с содержанием Ni до 3 мас.% наблюдаются аморфные участки, а также области, образованные кристаллитами  $\gamma-Al_2O_3$ . При содержании Ni 3,82 мас.% и более на аморфных участках становятся видны частицы NiO с размером 2-3 нм (рис. 5).

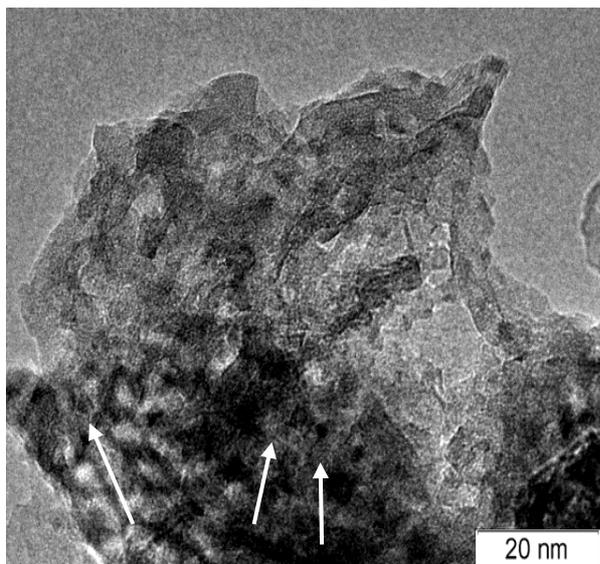


Рис. 5 - Электронная микрофотография катализатора NiO/V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с массовой долей Ni 3,82 % (стрелками показаны частицы NiO)

Состояние никеля принципиальным образом зависит от содержания V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в носителе. По данным ИК СО во всех образцах присутствуют катионы Ni<sup>2+</sup>, находящиеся в структуре NiO. При содержании V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> более 5 мас.% система кроме NiO содержит катионы Ni<sup>2+</sup>, непосредственно связанные с боратными анионами. В спектрах ЭСДО образцов с массовой долей V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 15 %, полученных как адсорбционным закреплением, так и методом пропитки, присутствует характеристический дуплет при 15700 и 16900 см<sup>-1</sup>, обусловленный Ni<sup>2+</sup> в тетраэдрической конфигурации в составе шпинели NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (рис. 6 а). Увеличение содержания в образцах V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 20 мас.% и более снижает количество Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, доступного для взаимодействия с никелем с образованием шпинели, что и

проявляется в исчезновении из спектра соответствующего дуплета полос. Полосы переноса заряда при 13900, 23700, 26300 см<sup>-1</sup> типичны для катионов Ni<sup>2+</sup>, находящихся в октаэдрической координации в структуре массивного оксида никеля NiO (рис. 6 б). С ростом содержания V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> максимум п.п. в области 23700-26500 см<sup>-1</sup> смещается в низкочастотную область: от 26500 см<sup>-1</sup> (NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) до 23900 см<sup>-1</sup> (NiO/V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Для образцов, содержащих до 3,82 мас.% Ni, характерно появление п.п. 13000-13100 см<sup>-1</sup>, которая соответствует октаэдрическим катионам Ni<sup>2+</sup>, взаимодействующим с анионами, в данном случае алюминатными и боратными.

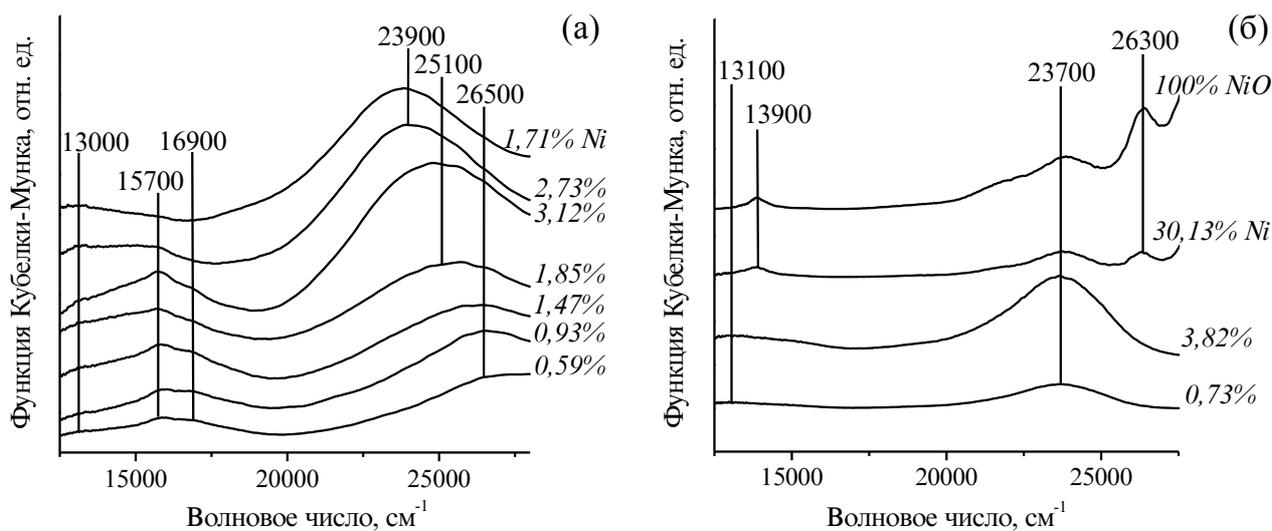


Рис. 6 - ЭСДО катализаторов, полученных адсорбционным закреплением на носителях с содержанием V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0-30 мас.% (а), пропиткой носителя с содержанием V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20 мас.% (б)

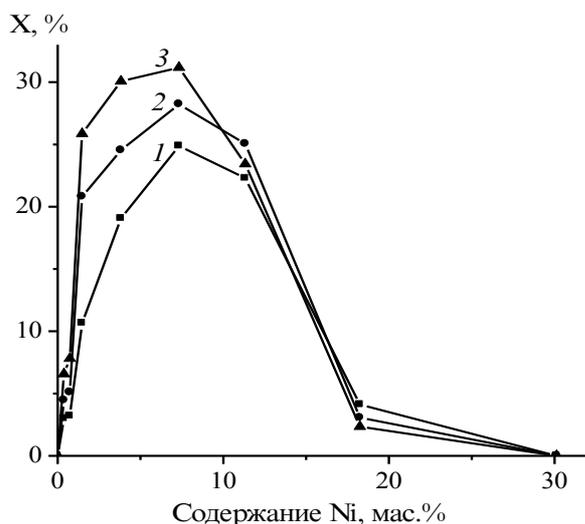


Рис. 7 - Зависимость степени превращения этилена от содержания Ni в катализаторах, полученных пропиткой носителя с содержанием  $V_2O_3$  20 мас.%, при различных температурах олигомеризации:  
1 – 150, 2 – 180, 3 – 200 °C

Таким образом, в зависимости от своего содержания в системе никель входит в структуру носителя и/или в структуру нанесенного NiO.

Испытания катализаторов (метан-этилен, 150-200 °C, 1 МПа,  $1,1 \text{ ч}^{-1}$ ), показали, что зависимость степени превращения этилена от содержания никеля носит экстремальный характер с максимумом в интервале 3,82-7,32 мас.% (рис. 7). Исходный носитель и образец с содержанием Ni 30,13 мас.% не обеспечивают превращение этилена. В результате можно утверждать о существовании связи активности системы NiO/ $V_2O_3$ - $Al_2O_3$  с наличием октаэдрических катионов  $Ni^{2+}$ , находящихся в окружении боратных анионов.

Для использованных в этом случае параметров процесса олигомеризации проявления кислотной функции катализатора можно заметить только по изомерному составу н-бутенов. При этом в соответствии с термодинамическими данными, доминирующим является *транс*-бутен-2, доля *цис*-бутена-2 имеет промежуточное значение и наименьшим является содержание бутена-1. Таким образом, эти данные указывают на протекание под действием кислотных центров системы NiO/ $V_2O_3$ - $Al_2O_3$  изомеризации первичного продукта превращения этилена – бутена-1, в бутены-2.

При испытаниях образцов с содержанием Ni менее 3,82 мас.%, в которых по данным спектральных методов значительная доля катионов  $Ni^{2+}$  находится в химически связанном с поверхностью носителя состоянии, также был выявлен симбатный ход зависимостей степени превращения и содержания никеля от содержания  $V_2O_3$  в носителе. В использованных условиях испытаний (метан-этилен, 200 °C, 1 МПа,  $0,5 \text{ ч}^{-1}$ ) уровень степени превращения этилена ограничен 58-65 % и может быть обеспечен на катализаторах, полученных как адсорбционным закреплением, так и пропиткой. Наиболее активны образцы, содержащие 2,73- 3,12 мас.% Ni и 15-20 мас.%  $V_2O_3$ . Скорость реакции в газовой фазе подчиняется уравнению первого порядка по этилену с образованием продуктов олигомеризации, состав которых соответствует распределению Шульца-Флори.

Кинетические характеристики реакции олигомеризации этилена изучали для катализатора NiO/ $V_2O_3$ - $Al_2O_3$  с содержанием никеля 7,32 мас.% (сырье–смесь метан-этилен с массовой долей этилена 24-30 %,  $P_{реак} = 2 \text{ МПа}$ ,  $t_{реак} = 100-200 \text{ °C}$ ,  $w = 0,5-4,0 \text{ ч}^{-1}$ ).

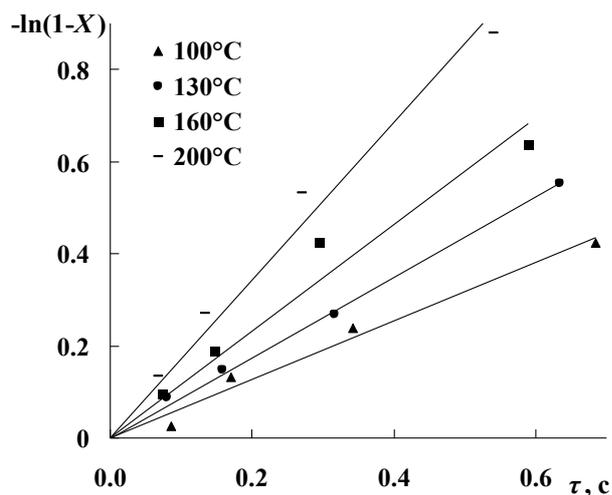


Рис. 8 – Кинетические зависимости для олигомеризации, подчиняющейся первому порядку по этилену.

$X$  – степень превращения этилена;  
 $\tau$  – время контакта, с

Зависимости  $-\ln(1-X)$  от  $\tau$  (рис. 8) для всех исследуемых значений температуры процесса являются линейными. Это подтверждает, что реакция олигомеризации этилена на катализаторе  $\text{NiO/B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  действительно имеет первый порядок по этилену. Рассчитанное значение наблюдаемой энергии активации составляет  $E_a=14,2$  кДж/моль. При этом значение энергии активации практически не изменяется при дезактивации катализатора, что характерно для систем с высокой однородностью активных центров.

Исследования влияния условий процесса на молекулярно-массовое распределение продуктов показало, что зависимости  $\lg(W_n/n)$  от  $n$  для продуктов олигомеризации этилена на катализаторе  $\text{NiO/B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  удовлетворительно ложатся на одну прямую в широком интервале условий, что указывает на применимость распределения Шульца-Флори в исследуемых условиях. Параметр распределения составил  $\alpha = 0,15\text{-}0,19$ .

Исследования влияния условий процесса на молекулярно-массовое распределение продуктов показало, что зависимости  $\lg(W_n/n)$  от  $n$  для продуктов олигомеризации этилена на катализаторе  $\text{NiO/B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  удовлетворительно ложатся на одну прямую в широком интервале условий, что указывает на применимость распределения Шульца-Флори в исследуемых условиях. Параметр распределения составил  $\alpha = 0,15\text{-}0,19$ .

Таблица 3 – Влияние условий проведения процесса олигомеризации на степень превращения этилена и селективность образования продуктов олигомеризации

$W_{исх.}^{\circ}$ , мас. %	$w$ , ч <sup>-1</sup>	$t_{реак}$ , °С	$P_{реак}$ , МПа	$X$ , %	$S$ , %		
					$C_4$	$C_5\text{-}C_8$	$C_{9+}$
100	5,0	100	4	61,9	4,5	32,8	62,7
100	5,0	200	4	66,5	28,5	33,9	37,6
100	1,0	100	4	97,4	3,9	37,1	59,0
100	1,0	200	4	97,5	6,6	18,4	75,0
100	5,0	100	1	13,8	63,3	31,1	5,6
100	5,0	200	1	28,2	68,0	26,1	5,9
100	1,0	100	1	55,6	65,6	33,5	0,9
100	1,0	200	1	67,4	43,6	30,1	26,3
23	1,0	100	4	42,0	70,4	29,2	0,4
23	1,0	200	4	76,9	46,4	25,4	28,2
24	5,0	100	4	7,5	68,8	31,2	0,0
24	5,0	200	4	16,4	70,5	29,5	0,0
23	1,0	100	1	10,2	72,4	27,6	0,0
23	1,0	200	1	36,8	69,6	29,6	0,8
23	5,0	100	1	1,1	87,8	12,2	0,0
23	5,0	200	1	1,5	81,8	18,2	0,0

Как видно из таблицы 3, проведение процесса олигомеризации с использованием в качестве сырья 100 %-ного этилена при давлении 4 МПа и массовой скорости подачи сырья  $1 \text{ ч}^{-1}$  позволяет достигать степени превращения этилена на уровне 97 % при селективности по жидким продуктам 91-96 %.

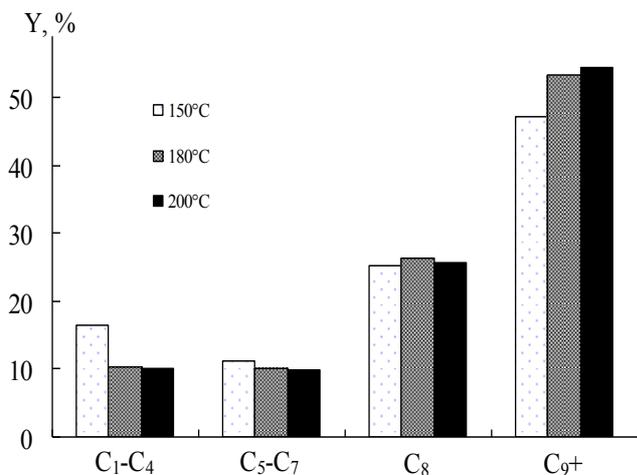


Рис. 9 - Выходы продуктов C<sub>4</sub>-C<sub>9+</sub> на катализаторе с содержанием никеля 3,82 мас.% в зависимости от температуры олигомеризации

На образце катализатора с содержанием Ni 3,82 мас.% был проведен процесс олигомеризации чистого этилена при давлении реакционной среды 4 МПа. В результате установлено, что данный катализатор может обеспечивать степень превращения этилена на уровне 99,6-99,9 %, при выходе жидких продуктов олигомеризации C<sub>5+</sub> до 90,0 мас.%, суммарное содержание алкенов C<sub>8+</sub> в которых составляет 89,0 мас.% (рис. 9). При этом выход легких газов C<sub>4</sub> может ограничиваться 10 мас.%.

## Глава 2 Катализаторы алкилирования изобутана бутенами на основе сульфатированного диоксида циркония

В начале главы приведен литературный обзор состояния процессов твердокислотного алкилирования на современном этапе развития, включая представления о природе дезактивации используемых катализаторов, возможности их регенерации и промышленного применения. Рассмотрены основные варианты непрерывного процесса твердокислотного алкилирования, разработанные ведущими мировыми компаниями.

Вторая часть содержит полученные результаты и их обсуждение.

### Массивный сульфатированный диоксид циркония (SZ) как катализатор алкилирования изобутана бутенами

Для получения  $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  использовали метод осаждения, как наиболее распространенный, технологичный и имеющий широкие возможности для регулирования свойств каталитически активных SZ-систем.

Кристалличность и фазовый состав цирконийоксидной подложки, подвергаемой обработке сульфатирующим агентом, относятся к важным факторам формирования каталитически активного SZ. Как видно из данных табл. 4 для реакции алкилирования предварительная термообработка  $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  при 400 °C определяет получение селективно действующего катализатора. Активность «типичного» SZ, полученного сульфатированием высушенного при 150 °C гидрата диоксида циркония и представленного метастабильной тетрагональной модификацией (t), является избыточной для алкилирования, что выражается в интенсивном протекании реакций самоалкилирования изобутана и перераспределения углерода и водорода в изоалканы C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> и высокомолекулярные

продукты. При этом выход целевых триметилпентановых углеводородов оказывается минимальным.

Таблица 4 – Влияние температуры прокаливания  $ZrO_2 \cdot xH_2O$  на каталитические свойства SZ в алкилировании

$t, ^\circ C$	Фазовый состав SZ	$X, \%$	$Y_{C_{5+}}, \text{ г/г}$	$W_{\text{ТМП}}$ в алкилате, мас. %
150	$t \gg m$	100	3,20	15
400	$t+m, 1:3$	100	1,81	66
500	$m \gg t$	61	1,28	44

Таким образом, селективные катализаторы алкилирования на основе массивного SZ должны быть представлены смесью сульфатированных фаз диоксида циркония как моноклинной, так и тетрагональной модификаций. При этом в отдельности тетрагональный SZ обеспечивает максимальную глубину превращения исходных углеводородов, а моноклинная модификация имеет минимальную активность.

Для изучения особенностей формирования SZ, активного и селективного в реакции алкилирования, использовали метод многократного сульфатирования, который позволил достичь содержания сульфатной серы в катализаторе от 0,5 до 2,1 долей формального монослойного покрытия  $\Theta$  (4 группы  $SO_4^{2-}$  на  $\text{нм}^2 ZrO_2$ ). После каждой стадии сульфатирования образцы прокаливались сначала при  $400^\circ C$ , а готовые катализаторы получались после обработки при  $550^\circ C$ . Из данных рис. 10 видно, что максимум каталитической активности пришелся на образец с содержанием сульфатной серы на уровне 1,4 формального монослойного покрытия, который обеспечивал протекание алкилирования с типичными для данной реакции показателями.

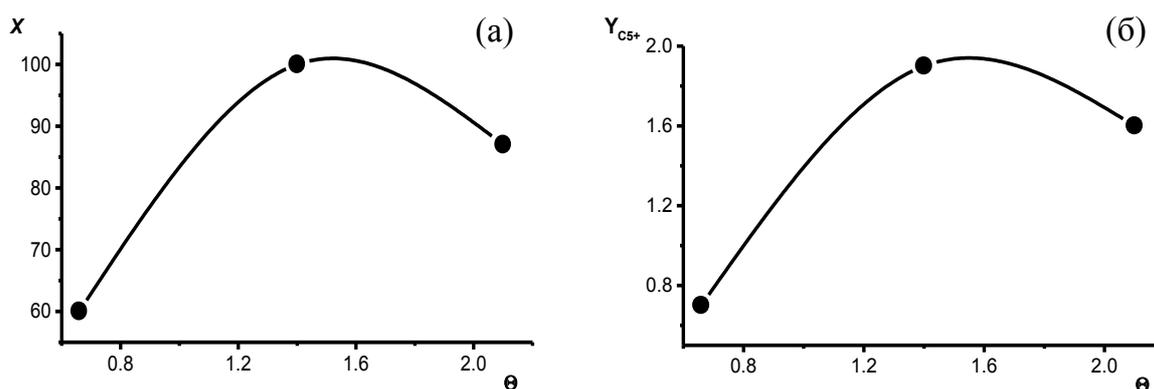


Рис. 10 – Влияние поверхностной плотности  $SO_4^{2-}$  групп ( $\Theta$ ) на степень превращения бутенов (а) и выход углеводородов  $C_{5+}$  (б)

Методом ТГА установлено, что разложение цирконийсульфатных соединений наблюдалось лишь, начиная с температуры около  $500^\circ C$ . Для всех образцов характерно наличие высокотемпературных областей разложения соединений серы от  $800^\circ C$  и вплоть до  $1000^\circ C$ . В образцах с содержанием сульфатной серы более монослоя, полученных при II и III сульфатировании, по-видимому, присутствует фаза среднего сульфата циркония  $Zr(SO_4)_2$  с температурой максимальной скорости разложения около  $740^\circ C$ . Для этих же

образцов прокаленных при 400 °С характерно наличие наименее термически устойчивой формы сульфатной серы, полностью разлагающейся в интервале температур 530-685 °С. После прокаливания катализаторов при 550 °С эта форма проявляется лишь в виде плеч для пика разложения  $Zr(SO_4)_2$ . Таким образом, для наиболее активных в алкилировании образцов SZ характерно наличие фазы среднего сульфата циркония, который, как известно не обладает каталитическими свойствами. С другой стороны с образованием этого соединения связано и формирование поверхностных сульфатов с наименьшей энергией взаимодействия с поверхностью, частичное разложение которых при 550 °С и обеспечивает высокую активность SZ в реакции алкилирования.

Изучение влияния температуры прокаливания SZ подтвердило роль наиболее легко разлагающихся сульфатов (530-685 °С), присутствующих в катализаторах, в формировании активных центров для реакции алкилирования. Термообработка SZ при 500 и 650 °С приводила к синтезу малоактивных систем. В первом случае это можно связать с недостаточной степенью деградации рассматриваемого цирконийсульфатного комплекса, во втором, наоборот, с почти полным его разложением. Оптимальным оказалось прокаливание катализатора в интервале температур 550-600 °С.

Высокая активность катализаторов, сформированных в интервале температур 550-600 °С может быть объяснена присутствием серы (VI) на поверхности активного SZ в виде пиросульфатных групп, обнаруженных методом ИК-спектроскопии. Возможно именно мостиковый кислород  $-O-$ , входящий в структуру анионов  $S_2O_7^{2-}$ , является центром, обеспечивающим определенное время жизни карбениевых интермедиатов (в частности *трет*-бутилкатиона) в ходе процесса алкилирования, степень стабилизации которых определяет интенсивность развития каталитического превращения (активность катализатора) и его предпочтительное направление (селективность).

### **Система $SO_4^{2-}-ZrO_2-Al_2O_3$ как катализатор алкилирования изобутана бутенами**

Известно, что кислотные и каталитические свойства SZ можно регулировать введением добавок оксида алюминия.

Оксид алюминия в состав катализаторов вводили посредством смешения сульфатированного гидрата оксида циркония с псевдобемитом. Содержание  $Al_2O_3$  в образцах составляло 20, 30, 50 мас.% в расчете на полученный катализатор состава  $SO_4^{2-}-ZrO_2-Al_2O_3$ . Катализаторам присвоена номенклатура: SZA-X (X – содержание  $Al_2O_3$  в катализаторе, мас.%).

Испытания серии образцов с различным содержанием оксида алюминия показали (рис. 11), что полное превращение бутенов наблюдается лишь при содержании  $Al_2O_3$  20 мас.% и менее. В случае SZ выход продуктов  $C_{5+}$  на превращенные бутены  $Y_{C_{5+}} > 2$ , что обусловлено протеканием в системе как реакции алкилирования изобутана бутенами, так и самоалкилирования изобутана.

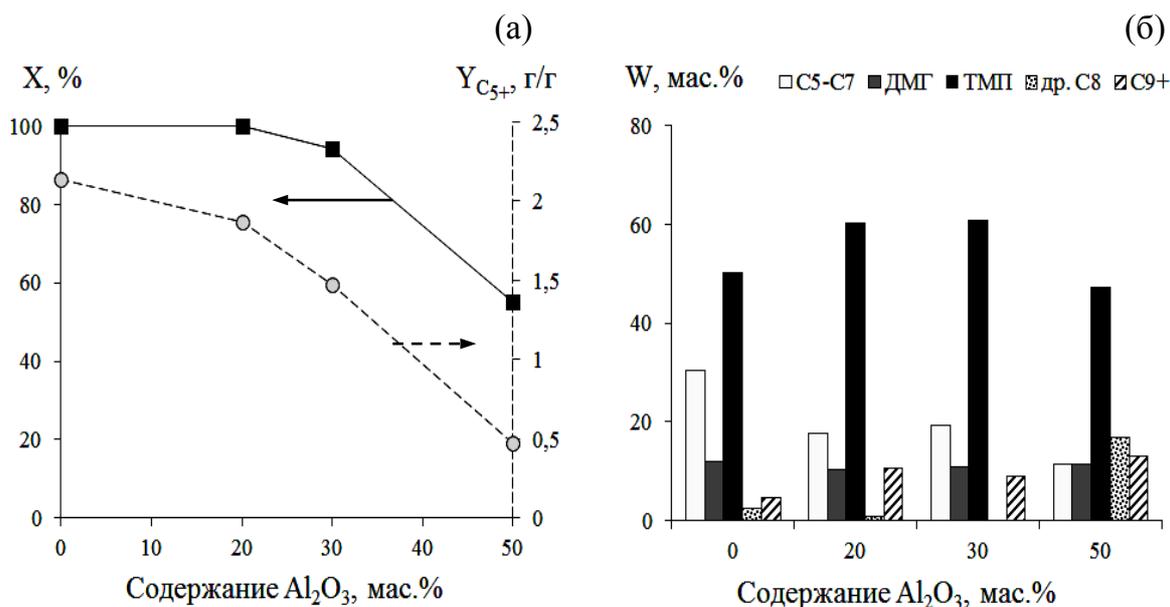


Рис. 11 - Влияние содержания добавки оксида алюминия в системе  $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  на степень превращения бутенов и выход углеводородов  $\text{C}_{5+}$  (а); состав жидких продуктов (б)

Образец SZA-20, обладающий по данным ИКС адсорбированного СО меньшей по сравнению с SZ кислотностью, обеспечивает выход углеводородов  $\text{C}_{5+}$  на превращенные бутены около 1,9. Причем содержание ТМП в продуктах алкилирования на катализаторе SZA-20 превышает 60 мас.%, а доля продуктов крекинга  $\text{C}_5\text{-C}_7$  менее 20 мас.%. Дальнейшее повышение содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , и соответствующее ему уменьшение кислотности образцов, приводит к значительному снижению активности катализаторов. Так системы SZA-30 и SZA-50 уже не обеспечивают полного превращения бутенов ( $X = 95$  и  $56$  %, соответственно), а низкие значения выхода алкилата на них указывают на принципиально иной характер протекающих в системе реакций. И если для SZA-30, который обеспечивает выход  $\text{C}_{5+}$  на уровне 1,5, можно говорить о протекании наряду с алкилированием реакций олигомеризации бутенов, то для SZA-50, судя по выходу алкилата около 0,5 и составу продуктов, реакции олигомеризации и сопряженной олигомеризации являются преобладающим направлением превращения бутенов. Таким образом, оптимальной кислотностью для процесса алкилирования, по-видимому, обладает образец, содержащий 20 мас.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , который обеспечивает высокий выход алкилата и максимальное содержание в нем целевых продуктов – триметилпентанов.

Исследование влияния температуры прокаливания на каталитические свойства образцов SZA-20 показало, что для достижения полного превращения бутенов необходимо прокалывать образцы не менее чем при  $600$  °С. Образцы, прокаленные при температурах  $600\text{-}700$  °С, обеспечивают близкое содержание триметилпентанов в жидких продуктах алкилирования  $\text{C}_{5+}$ , однако наибольший выход последних (1,9 г/г) достигается на образце, прокаленном при  $650$  °С.

## Нанесенные цирконийсульфатные катализаторы алкилирования изобутана бутенами

В качестве носителей для SZ были выбраны силикагель КСС ( $S_{уд}$  290 м<sup>2</sup>/г,  $V_{пор}$  0,95 см<sup>3</sup>/г) и  $\gamma$ -оксид алюминия А-64 ( $S_{уд}$  203 м<sup>2</sup>/г,  $V_{пор}$  0,64 см<sup>3</sup>/г). Для синтеза катализаторов применялась как многократная, так и однократная пропитка носителей раствором нитрата цирконила различной концентрации (образцы SZS-X-Y – на силикагеле, SZA-X-Y – на оксиде алюминия, X – содержание ZrO<sub>2</sub>, мас.%, Y – число пропиток). Катализаторы, полученные на основе силикагеля, содержали 9,5-39 мас.% ZrO<sub>2</sub> и 5,3-14,5 мас.% SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Катализаторы, полученные на основе оксида алюминия, содержали 6,2-29,8 мас.% нанесенного ZrO<sub>2</sub> и 5,6-18,0 мас.% SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Все образцы серий SZS и SZA показали активность в реакции алкилирования изобутана бутенами (рис. 12). Удовлетворительные показатели активности (степень превращения бутенов не менее 90 %, выход жидкого алкилата 1,5-1,8 г на г превращенных бутенов) наблюдались для катализаторов на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с содержанием ZrO<sub>2</sub> не менее 10-15 мас.%, а для катализаторов на основе силикагеля – 15-20 мас.%. Дальнейшее увеличение количества нанесенного SZ не приводило к существенному изменению свойств катализаторов.

РФА всех полученных нанесенных катализаторов не обнаружил фаз диоксида или сульфата циркония. Это свидетельствует о высокой дисперсности нанесенных частиц SZ, что подтверждается данными ПЭМ. В образцах SZS, полученных в ходе первых четырех пропиток, ZrO<sub>2</sub> находится в виде «корочек» на частицах носителя с достаточно равномерным поверхностным распределением. Начиная с образца SZS-23-5, на микрофотографиях стали видны области с частицами ZrO<sub>2</sub> упорядоченной структуры и имеющих размеры порядка 1-3 нм.

Сопоставление данных ПЭМ с каталитическими свойствами образцов позволяет прийти к выводу о том, что развитие реакции алкилирования в случае нанесенного SZ, так же как и для массивного, обеспечивается формированием на поверхности катализатора фаз кристаллического сульфатированного диоксида циркония.

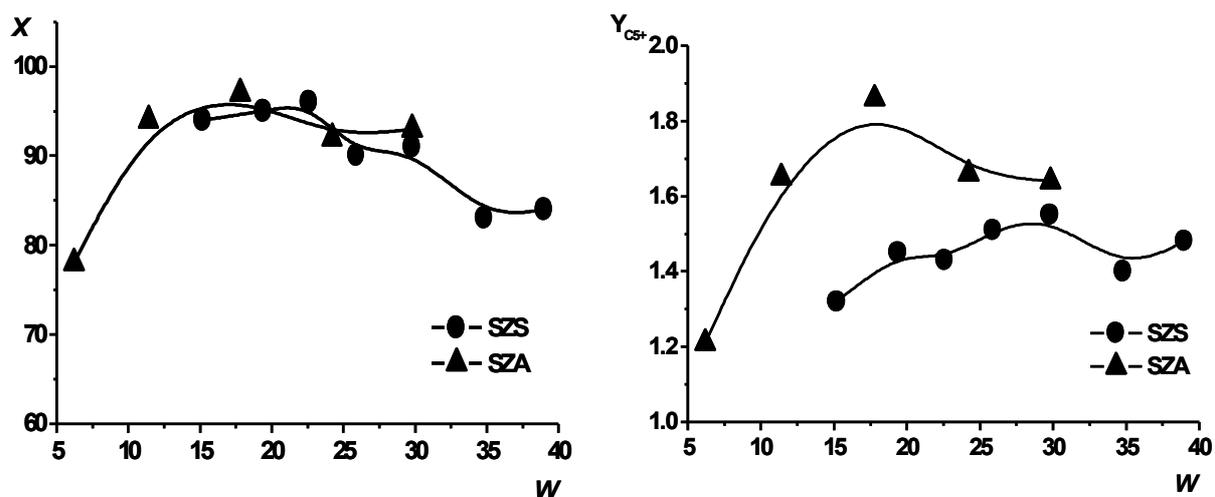


Рис. 12 - Влияние содержания нанесенного диоксида циркония  $W$  (мас.%) на степень превращения бутенов и выход продуктов алкилирования

Использование однократной пропитки носителей также позволило получить активные катализаторы алкилирования (образцы SZS-19-1 и SZA-11-1, в дальнейшем просто SZS и SZA) при обеспечении содержания нанесенного  $ZrO_2$  в пределах найденного оптимального интервала. Анализ образцов методом ПЭМ показал их структурную идентичность катализаторам, полученным при многократном нанесении диоксида циркония. В табл. 5 представлены данные о каталитических свойствах этих систем в сравнении с массивным SZ.

Таблица 5 – Сравнение свойств цирконийсульфатных катализаторов в реакции алкилирования изобутана бутенами

Образец	$X_{C4=}$ , %	$Y_{C5+}$ , г/г	Содержание в алкилате, мас.%				$\frac{ТМП}{ДМГ}$	
			$C_5-C_7$	ТМП	ДМГ	др. $C_8$		$C_{9+}$
SZ	100	1,81	19,30	66,04	13,34	0,43	0,89	4,95
SZS-19-1	100	1,84	9,95	66,90	10,55	2,20	10,40	6,34
SZA-11-1	100	2,24	19,00	52,34	19,03	4,63	5,00	2,75

Как видно, все катализаторы характеризуются высокой начальной активностью в алкилировании и могут обеспечивать полное превращение бутенов и выход жидкого алкилата (продуктов  $C_{5+}$ ) не менее 1,8 г на г превращенных бутенов. Катализатор SZS-19-1 является наиболее селективным и обеспечивает достижение практически тех же показателей процесса, что и при алкилировании с использованием традиционных жидких кислот: изоалканы  $C_8$  составляют не менее 80 мас.% в составе жидкого алкилата при отношении ТМП к ДМГ около 6, а доля легких углеводородов  $C_5-C_7$  ограничивается примерно 10 мас.%. В сравнении с этим образцы массивного и нанесенного на оксид алюминия SZ характеризуются повышенной крекирующей способностью, что видно по высокому содержанию фракции  $C_5-C_7$ .

Исследование кислотных центров поверхности катализаторов методом ИКС адсорбированного СО показало, что содержания ЛКЦ превышают концентрацию БКЦ в три-четыре раза для нанесенных систем и в семь раз для массивного SZ. Общее число ЛКЦ на поверхности массивного катализатора также оказывается примерно в два раза большим, чем для нанесенных систем. Наиболее селективный в алкилировании катализатор на основе силикагельного носителя характеризуется наиболее однородным распределением поверхностных кислотных центров, в котором доминируют ЛКЦ средней силы.

В качестве основного недостатка катализаторов на основе SZ обычно рассматривается очень низкая стабильность их свойств. Применив в данной работе реакторные системы типа автоклава с перемешиванием и проточно-циркуляционную установку, мы убедились в возможности как селективного протекания алкилирования на SZ катализаторах, так и увеличения времени их работы до нескольких часов (рис. 13). Период сохранения активности в реакции алкилирования оказывается примерно одинаковым как для массивного, так и нанесенного SZ.

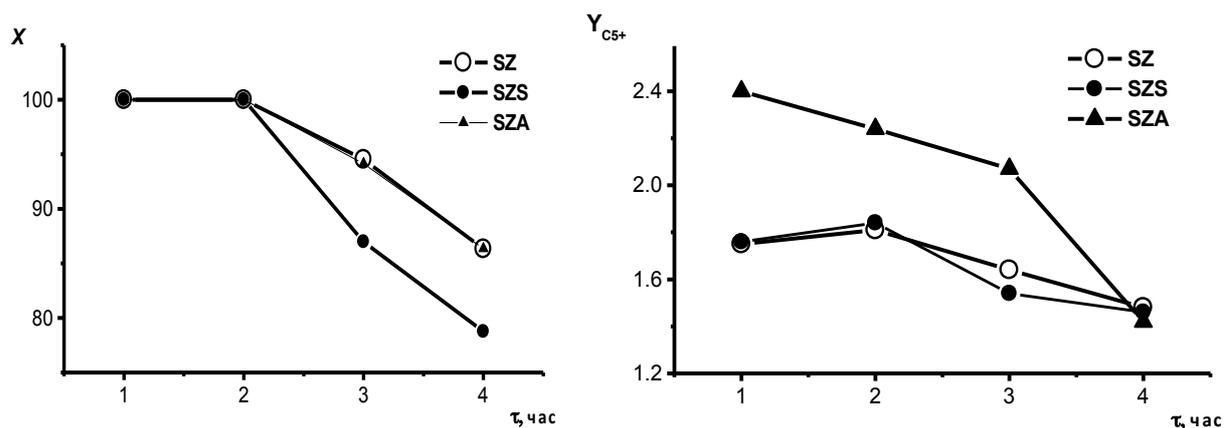


Рис. 13 - Активность катализаторов SZ в зависимости от продолжительности протекания реакции (температура 40 °С, массовая скорость подачи  $C_4 = 0,1 \text{ ч}^{-1}$ )

При варьировании массовой скорости подачи бутенов от 0,05 до 0,20  $\text{ч}^{-1}$  снижение степени превращения до уровня 76-86 % происходит в течение от 9 до 2 ч, соответственно, при этом обеспечивается превращение в среднем около 0,3 г бутенов на г катализатора. При скорости подачи бутенов 0,34-0,97  $\text{ч}^{-1}$  дезактивация катализаторов в реакции алкилирования происходит уже в течение первых минут проведения процесса.

Варьирование температуры проведения реакции от 2 до 100 °С показало, что для всех полученных катализаторов температура 40 °С оказывается наиболее оптимальной в отношении селективности и продолжительности протекания процесса алкилирования.

В общем случае с точки зрения характера, протекающих на цирконийсульфатных катализаторах процессов превращения исходных углеводородов (изобутана и бутенов), весь отрезок времени, в течение которого фиксируется активность системы, условно может быть разбит на три периода.

Начальный период работы SZ-катализаторов характеризуется неселективным превращением исходных углеводородов и выходом продуктов  $C_{5+}$  заметно превышающем величину 2,04 г/г, которая отвечает стехиометрии алкилирования. При этом состав образующихся жидких углеводородов оказывается обогащен изоалканами  $C_5-C_7$ , а в качестве дополнительного продукта образуется н-бутан.

Вторая временная фаза процесса может быть отнесена к собственно протеканию алкилирования изобутана бутенами, которая характеризуется типичными значениями показателей для этой реакции. В частности, выходом жидкого алкилата в пределах от 1,9 до 1,6 г/г и массовой долей изоалканов  $C_8$  в общем составе продуктов  $C_{5+}$  не менее 80 мас. %.

Наступление третьего периода превращений связано с полной дезактивацией катализаторов в алкилировании, т.е. прекращением превращения изобутана и сохранением активности в реакции сопряженной олигомеризации бутенов. Результатом протекания последней является образование широкого набора изоалканов  $C_5-C_8$ , качественно идентичных типичным продуктам алкилирования изобутана бутенами, с одновременным формированием высокомолекулярных ненасыщенных соединений, закрепляющихся на поверхности SZ-катализаторов.

### Глава 3 Нанесенные платиновые катализаторы Pt/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pt/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Первая часть главы посвящена литературному обзору промышленных способов снижения содержания бензола в автомобильных бензинах, особенностям процесса гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций. Отдельно представлены сведения о свойствах известных катализаторов гидроизомеризации, которые представляют собой различные твердые кислоты (цеолиты, гетерополикислоты, вольфраматсодержащий и сульфатированный диоксид циркония), модифицированные нанесением на их поверхность платины.

Во второй части представлены полученные результаты и их обсуждение. Глава посвящена исследованию формирования и активности катализаторов гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций.

#### Система Pt/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> как катализатор гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций

Химический анализ полученных носителей (табл. 6) показал, что добавление псевдобемита к сульфатированному гидрату диоксида циркония приводит к снижению потерь соединений серы в ходе формирования системы SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SZA). Объяснением этому может служить образование в ходе прокаливания наряду с сульфатированным диоксидом циркония и сульфатированного оксида алюминия, это предположение подтверждается данными термогравиметрического анализа. Для системы SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> характерно смещение пика удаления соединений серы на ДТГ-кривых гидроксидных предшественников в более высокотемпературную область по мере роста содержания оксида алюминия.

Таблица 6 – Химический состав образцов носителей SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Образец	Содержание, мас.%					
	номинальное			фактическое		
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
SZ	10,0	90,0	0,0	4,5	95,5	0,0
SZA-18,8	8,2	73,5	18,3	6,1	75,1	18,8
SZA-28,1	7,2	65,0	27,8	6,2	65,7	28,1
SZA-37,7	6,3	56,2	37,5	5,7	56,6	37,7
SZA-47,8	5,2	47,4	47,4	4,4	47,8	47,8
SZA-57,9	4,2	38,3	57,5	3,5	38,6	57,9
SZA-67,8	3,2	29,0	67,8	3,1	29,1	67,8
SZA-78,3	2,2	19,6	78,2	2,1	19,6	78,3
SZA-89,1	1,1	9,9	89,0	1,0	9,9	89,1
A	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0	100,0
SA	10,0	0,0	90,0	9,8	0,0	90,2

С ростом содержания оксида алюминия в системе SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> увеличивается удельная поверхность и объем пор образцов носителей. При этом экспериментальные значения  $S_{уд}$  и  $V_{пор}$  для образцов SZA выше, чем значения, рассчитанные по аддитивной схеме. Наблюдаемые положительные отклонения также могут быть связаны с химическим взаимодействием между исходными компонентами носителей.

На дифрактограммах образцов SZA наряду с рефлексами  $t\text{-ZrO}_2$  проявляются и рефлексы фазы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . При этом диоксид циркония в системе  $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  формируется в более дисперсном состоянии (ОКР  $t\text{-ZrO}_2$  7-8 нм) по сравнению с SZ (ОКР 9 нм), что может быть связано с дополнительной стабилизацией фазы  $t\text{-ZrO}_2$  катионами  $\text{Al}^{3+}$  и образованием твердого раствора  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Совокупность полученных данных позволяет прийти к выводу, что формирование системы  $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  в ходе термической обработки смеси сульфатированного гидрата диоксида циркония и псевдобемита при 650 °C включает в себя следующие одновременно протекающие процессы: а) разложение сульфатированного гидрата диоксида циркония с образованием сульфатированного  $t\text{-ZrO}_2$ , оксидов серы  $\text{SO}_x$  и паров воды или паров серной кислоты; б) дегидратацию псевдобемита с образованием  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; в) взаимодействие псевдобемита и сульфатированного гидрата диоксида циркония с образованием сульфатированного  $t\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; г) взаимодействие псевдобемита с летучими продуктами разложения сульфатированного гидрата диоксида циркония с образованием сульфатированного  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

По данным ИКС с ростом содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в системе  $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  происходит плавный переход от почти исключительно кислотного характера поверхности (SZ) к смешанному кислотно-основному (SZA, SA). Изучение кислотных свойств катализаторов  $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО и пиридина показало, что наибольший уровень содержания как ЛКЦ, так и БКЦ характерен для образца  $\text{Pt}/\text{SZ}$ . Общее количество ЛКЦ для алюмоплатиновой системы  $\text{Pt}/\text{A}$  в 1,7 раза ниже, чем для  $\text{Pt}/\text{SZ}$ . По адсорбции пиридина БКЦ для образца  $\text{Pt}/\text{A}$  не были обнаружены. Исследования образца  $\text{Pt}/\text{SZA-67,8}$  показали, что по кислотным свойствам он занимает промежуточное положение. Определенное для этого образца количество БКЦ в 3,5 раза меньше чем для  $\text{Pt}/\text{SZ}$ . Общее количество ЛКЦ по сравнению с  $\text{Pt}/\text{SZ}$  снижается двукратно. Таким образом, система  $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  отличается более низкими количествами ЛКЦ и БКЦ, что очевидно связано с присутствием  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , как компонента имеющего более низкую собственную кислотность по сравнению с сульфатированным диоксидом циркония.

Согласно результатам каталитических испытаний (рис. 14) увеличение содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в составе образцов сопровождается снижением общей активности в превращении гептана и циклогексана. В исследованном интервале температур (100-300 °C) достижение 50 %-ной степени превращения гептана на катализаторе  $\text{Pt}/\text{SZ}$  возможно при 112 °C, а для образца  $\text{Pt}/\text{SZA-67,8}$  только при 266 °C. При этом для образца  $\text{Pt}/\text{SZA-67,8}$  характерна наиболее высокая селективность образования изомеров гептана – не менее 94 % при 50 %-ной степени превращения гептана.

На алюмоплатиновом катализаторе  $\text{Pt}/\text{A}$  превращение гептана даже при 300 °C ограничено 10-12 %, что прямо подтверждает недостаточный уровень кислотных свойств оксида алюминия для каталитических превращений насыщенных углеводородов в области низких и средних температур.

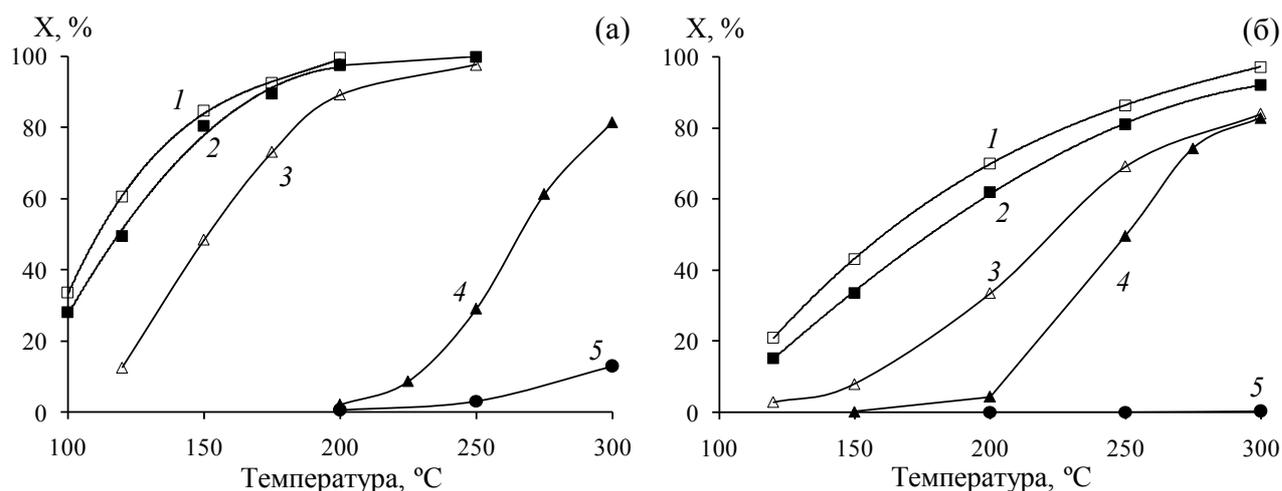


Рис. 14 - Зависимость степени превращения ( $X$ , %) гептана (а) и циклогексана (б) от температуры для образцов катализаторов: 1 – Pt/SZ; 2 – Pt/SZA-18,8; 3 – Pt/SZA-47,8; 4 – Pt/SZA-67,8; 5 – Pt/A

Образец Pt/SZA-67,8 также является наиболее эффективным катализатором изомеризации циклогексана, что подтверждается максимальными значениями выхода и селективности образования метилциклопентана (МЦП) – 69,6 и 99,9 % соответственно при 275 °С.

Проведение спектральных исследований и модельных реакций превращения гептана и циклогексана показало, что изменение химического состава носителя в системе  $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  позволяет целенаправленно влиять на уровень ее кислотных свойств, а также активность и селективность в изомеризационных превращениях насыщенных углеводородов, протекание которых является необходимым условием для эффективной гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций.

Принципиальные различия в составе гидроксильного покрова систем  $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  обуславливают реализацию различных механизмов закрепления платины в виде комплексного аниона  $\text{PtCl}_6^{2-}$ . Так, наличие на поверхности SZ только гидроксильных групп с кислотными свойствами объясняет отсутствие сорбции гексахлорплатинат-ионов из пропиточного раствора. При содержании оксида алюминия 47,8 мас.% и более на поверхности смешанных носителей  $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  появляются центры сорбции хлорплатинат-ионов, представленные, по-видимому, терминальными и мостиковыми OH-группами основного характера. Количество таких центров увеличивается с ростом содержания оксида алюминия и одновременно, растет и доля платины, закрепляемой на поверхности носителя по сорбционному механизму.

В модельной реакции гидрирования бензола повышение активности катализаторов происходит в ряду  $\text{Pt}/\text{SZ} < \text{Pt}/\text{SZA} < \text{Pt}/\text{A}$ . Поскольку данная реакция не является структурно-чувствительной, то наблюдаемое распределение катализаторов по активности может быть связано только с разностью в количествах Pt, находящейся на их поверхности в металлическом состоянии. По данным ИК-спектроскопии адсорбированного CO после восстановительной обработки в образце Pt/A платина действительно находится преимущественно в металлическом состоянии. В образце Pt/SZ наряду с  $\text{Pt}^0$  присутствуют и частицы платины, имеющие некоторый положительный заряд. В случае Pt/SZA-67,8

значение частоты колебаний CO, взаимодействующего с частицами металлической платины, является промежуточным по сравнению с образцами Pt/A и Pt/SZ.

При изучении влияния температуры на гидроизомеризацию модельной смеси гептан-бензол установлено, что на всех исследуемых образцах катализаторов за исключением Pt/SZ при 200-300 °С обеспечивается близкая к полной степень превращения бензола.

Анализ данных о выходе продуктов превращения смеси гептан-бензол показывает, что образцы, содержащие до 47,8 мас.% оксида алюминия, имеют избыточную кислотность для гидроизомеризации, что выражается в интенсивном протекании побочных реакций гидрокрекинга. В результате выход жидких продуктов является неудовлетворительным, а соотношение МЦП : ЦГ на уровне 3,0-4,0 достигается при значительных потерях в выходе суммы циклоалканов C<sub>6</sub>. Наиболее селективно гидроизомеризация смеси гептан-бензол протекает на образце Pt/SZA-67,8.

При температуре 300 °С на катализаторе Pt/SZA-67,8 обеспечивается выход жидких углеводородов на уровне не ниже 100 мас.%, достигается максимальный выход изогептанов (21,3 мас.%) и высокий выход МЦП (31,3 мас.%). При этом селективность образования изогептанов близка к 100 %, а общая селективность образования циклоалканов C<sub>6</sub> составляет не менее 96,3 %. На основании этого был сделан выбор оптимального содержания оксида алюминия в системе Pt/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на уровне около 67,8 мас.%.

В ходе изучения каталитических свойств образца Pt/SZA-67,8 в гидроизомеризации бензолсодержащей бензиновой фракции (н.к.-85 °С, 23,7 мас.% бензола) показано, что при всех исследованных условиях процесса (220-300 °С, 1,5 МПа, МСПС 1,0-6,0 ч<sup>-1</sup>, мольное соотношение водород : сырье равное 5) обеспечивается полное превращение ароматических углеводородов, как бензола, так и присутствующего в сырье толуола. При этом возможно повышение октанового числа (ИОЧ) продуктовой бензиновой фракции на 2-3 пункта по сравнению с исходной. Наиболее высокое сочетание выхода жидких продуктов (98,7 мас.%) и их октанового числа (78,4 п. ИОЧ) при гидроизомеризации бензолсодержащей бензиновой фракции на катализаторе Pt/SZA-67,8 достигается при массовой скорости подачи сырья 1 ч<sup>-1</sup> и температуре 260 °С.

Исследование свойств образцов Pt/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,3 мас.% Pt) с различным содержанием B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в реакции гидроизомеризации модельной смеси гептан-бензол показало, что максимальная степень превращения бензола при температуре 350 °С составляет 98,5-98,7 % и достигается на образцах, содержащих 20 и 30 мас.% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### **Глава 4 Катализаторы процесса одностадийного получения пропилена из этилена**

Первая часть главы посвящена обзору современного состояния в области использования технологий и способов получения пропилена из нефтяного и газового сырья, в том числе комбинированных процессов, а также процессов на основе сырья биологического происхождения. Особое внимание уделено российским разработкам в данной области.

Во второй части представлены теоретический анализ процесса одностадийного превращения этилена в пропилен, а также полученные экспериментальные результаты.

В результате расчета равновесных составов смеси «этилен-пропилен-бутены» при атмосферном давлении в интервале температур 40-700 °С по методу минимизации энергии Гиббса было показано, что в низкотемпературной области (до 200 °С) в системе преобладают реакции димеризации этилена. Максимальный равновесный выход пропилена достигается при температуре 500-600 °С, и составляет 53 мас.%. Таким образом, низкотемпературное получение пропилена из этилена возможно только в условиях неполного превращения этилена на стадии димеризации. При этом реакции изомеризации и метатезиса в этой системе должны протекать до состояния равновесия.

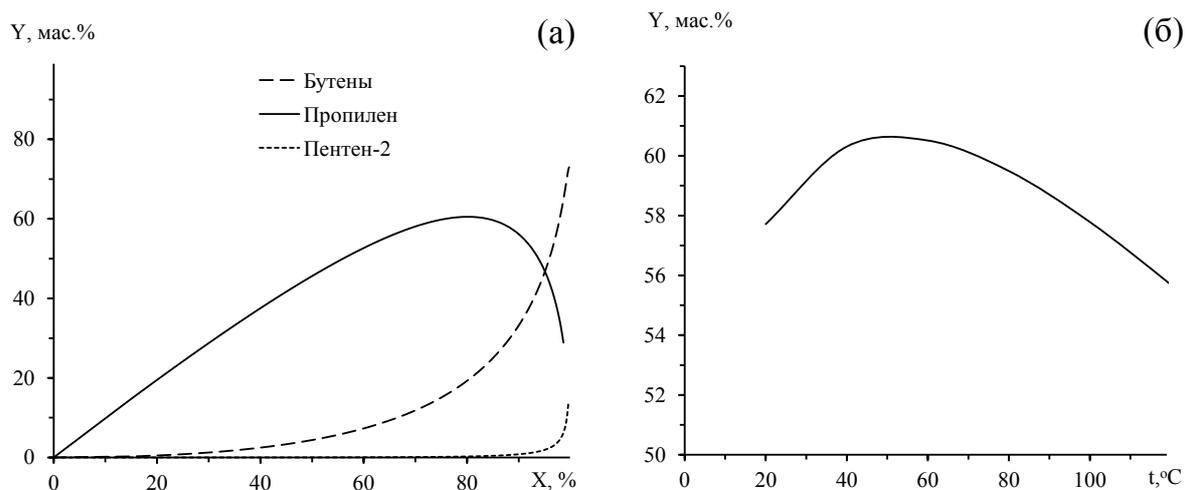


Рис. 15 - Результаты расчета по математической модели процесса: зависимость выхода продуктов от степени превращения этилена при 60 °С (а); зависимость выхода пропилена от температуры процесса (б)

Расчет теоретического выхода пропилена для этого случая показал, что максимальный равновесный выход пропилена (60-61 мас.%) достигается при неполном превращении этилена – около 80 % (рис. 15 а). При этом реакции метатезиса бутена-1 с бутенами-2 могут в заметной степени протекать лишь при степени превращения сырья более 90 %, то есть на целевой процесс указанные реакции значительного влияния не оказывают. Зависимость равновесного выхода пропилена от температуры имеет широкий максимум в области от 40 до 80 °С (рис. 15 б). С точки зрения термодинамики этот температурный интервал следует считать оптимальным для процесса одностадийного получения пропилена из этилена.

В качестве катализаторов для одностадийного получения пропилена из этилена были изучены системы  $\text{NiO-Re}_2\text{O}_7/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{PdO-Re}_2\text{O}_7/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PdO-Re}_2\text{O}_7/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Основополагающей идеей для синтеза которых, было «объединение» свойств нанесенного  $\text{Re}_2\text{O}_7$ , как активного компонента катализаторов метатезиса, со свойствами нанесенных  $\text{NiO}$  или  $\text{PdO}$ , как активных компонентов катализаторов димеризации этилена на поверхности кислотного носителя, обеспечивающего протекание позиционной изомеризации н-бутенов.

### Система NiO-Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> как катализатор одностадийного получения пропилена из этилена

Образцы на основе алюмооборатного носителя с массовой долей B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20 % содержали 4,3-14,8 мас.% NiO и 3,7-16,6 мас.% Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Изучение текстуры образцов показало, что значения их удельной поверхности, объема пор и их размер закономерно снижаются с повышением содержания нанесенных оксидов, что указывает на равномерное распределение активных компонентов и отсутствие блокировки пор. При этом по данным РФА не образуется кристаллических фаз нанесенных оксидов, что указывает на их высокую дисперсность.

Методами ИКС и ИКС СО установлено, что с увеличением содержания в образцах как никеля, так и рения происходит изменение состава поверхности носителя, которое связано с взаимодействием катионов никеля с кислотными поверхностными ОН-группами (-В-ОН и -В-ОН-Al), а также с закреплением перренат-анионов на льюисовских центрах носителя (Al<sup>3+</sup>).

Результаты исследований образцов NiO-Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методами ИКС СО и ЭСДО показали, что рений в них присутствует в высшей степени окисления (+7), а никель - в виде Ni<sup>2+</sup> в октаэдрической координации.

Влияние условий проведения на показатели и кинетические закономерности процесса одностадийного получения пропилена из этилена изучали для системы NiO-Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащей 5 мас.% NiO, 10 мас.% Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и 20 мас.% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Испытания показали, что данный катализатор позволяет осуществлять одностадийное превращение этилена в пропилен, обеспечивая степень превращения этилена от 6 % при массовой скорости подачи этилена  $w = 4 \text{ ч}^{-1}$  до 40 % при  $w = 0,3 \text{ ч}^{-1}$ .

Сопоставление экспериментальной и расчетной зависимостей (рис. 15 а) выходов пропилена и бутенов от степени превращения этилена показало, что полученный в ходе экспериментов состав продуктовой смеси близок к расчетному при небольших степенях превращения этилена. Отсюда следует, что на исследуемом катализаторе NiO-Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> действительно реализуется схема превращения этилена в пропилен, лимитирующей стадией которой является олигомеризация этилена, а процессы позиционной изомеризации бутенов и метатезиса протекают до состояния равновесия. Однако, при возрастании степени превращения этилена более 30 %, определенные в ходе эксперимента значения выхода пропилена могут отклоняться от расчетных из-за увеличения доли углеводородов C<sub>5+</sub> в продуктах процесса. Данные продукты образуются в результате протекания вторичных олигомеризационных превращений пропилена и бутенов на кислотных центрах катализатора.

Для определения констант скорости для различных значений температуры логарифмические зависимости  $\ln(1-X_1) = f(\tau)$  были аппроксимированы прямыми по методу наименьших квадратов (где  $X_1$  – степень превращения этилена по реакции димеризации на первой стадии процесса). Определенные значения констант скоростей для 40, 60, 80 и 120 °С составили соответственно 0,15, 0,18, 0,22 и 0,32 с<sup>-1</sup>. Вычисленная из данной зависимости величина наблюдаемой энергии активации первой стадии процесса – реакции димеризации этилена – составила 9,3 кДж/моль. Столь низкие значения энергии активации типичны для процессов, скорость которых определяется диффузией в жидкой фазе.

### Система PdO-Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> как катализатор одностадийного получения пропилена из этилена

По результатам предварительных испытаний образцов PdO/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в процессе олигомеризации этилена для получения катализатора синтеза пропилена из этилена PdO-Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> был выбран интервал массовых содержаний палладия в катализаторе 0,1-0,5 %. Образцы, содержащие 5 мас.% рения (в виде Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) и по 0,1 и 0,5 мас.% Pd, нанесенного из хлоридного или аммиачного предшественников, были испытаны в процессе превращения этилена в пропилен при давлении 0,1 МПа, массовой скорости подачи сырья 0,5 ч<sup>-1</sup> и температурах 40 и 80 °С.

Определенные значения степени превращения этилена ( $X$ , %) и выхода пропилена ( $Y$ , %) на различных катализаторах приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Показатели процесса синтеза пропилена из этилена ( $w = 0,5 \text{ ч}^{-1}$ ,  $p_{\text{реак}} = 0,1 \text{ МПа}$ )

Тип предшественника	Содержание Pd или Ni, мас.%	40 °С		80 °С	
		$X$ , %	$Y$ , %	$X$ , %	$Y$ , %
H <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	0,1	5,8	5,5	15	10
	0,5	9,3	8,5	22	16
Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	0,1	7,1	6,7	10	6,9
	0,5	14	13	16	11
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,0	5,2	4,9	5,8	5,1

Катализаторы, содержащие палладий даже в количестве 0,1 мас.%, независимо от типа предшественника обеспечивают более высокую степень превращения по сравнению с никельсодержащим образцом сравнения.

Среди образцов, приготовленных из предшественников одного типа, более активными оказываются образцы с содержанием палладия 0,5 мас.%, а внутри серии с одинаковым содержанием металла проявляется влияние природы предшественника. Для обоих используемых значений содержаний металла большую активность проявляют образцы, синтезированные из хлоридного комплекса палладия.

Повышение степени превращения этилена и выхода пропилена возможно за счет изменения параметров процесса – массовой скорости подачи сырья и давления. Максимальный выход пропилена, определенный в ходе испытаний в условиях повышенного до 1 МПа давления (при массовой скорости подачи этилена 0,5 ч<sup>-1</sup>), был достигнут на палладийсодержащем образце, приготовленном с использованием аммиачного предшественника Pd, при степени превращения этилена 68 % и составил 46 мас.%. Более активный образец, приготовленный из H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>, в тех же условиях позволил достичь степени превращения 93 %. Выход пропилена при этом составил 42 мас.%.

Исследование кинетических закономерностей процесса одностадийного получения пропилена из этилена для системы PdO-Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проводилось в среде жидкого растворителя – гептана. В результате обработки полученных экспериментальных данных было установлено, что во всем исследуемом интервале условий процесса соотношение бутена-1, *цис*-бутена-2 и *транс*-бутена-2 соответствует равновесному. Из этого следует, что равновесие в реакциях

позиционной изомеризации бутенов достигается значительно быстрее, чем в реакциях димеризации бутенов и метатезиса, а значит, концентрации бутенов в любой момент времени связаны между собой константами равновесия.

Сопоставление результатов расчета с экспериментальными данными, полученными при 40 и 80 °С приведены на рис. 16.

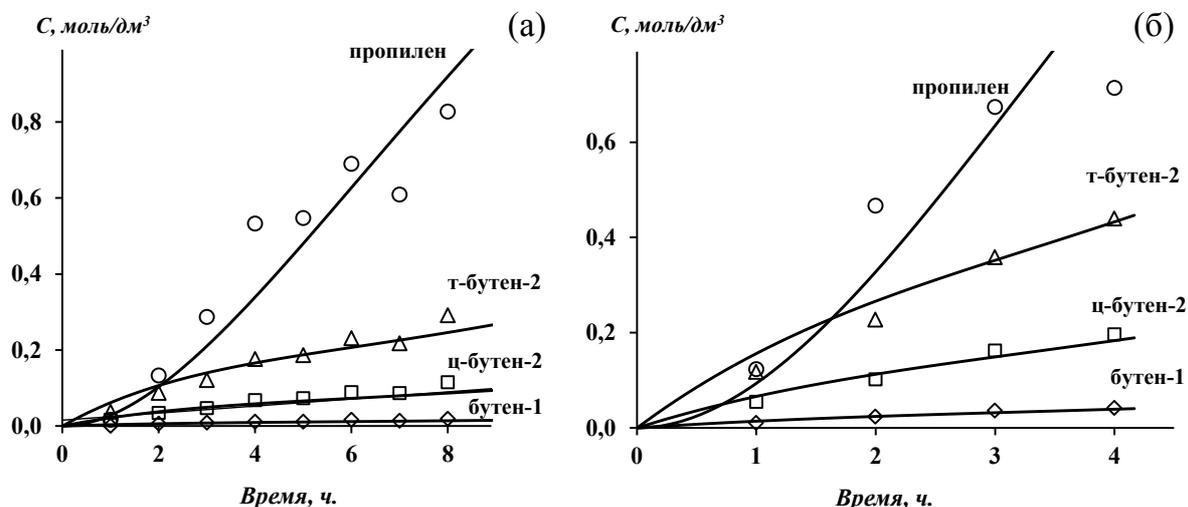


Рис. 16 - Экспериментальные зависимости концентраций продуктов превращения этилена (точки) и их описание кинетической моделью (кривые) при температуре процесса 40 °С (а) и 80 °С (б)

Уравнения материального баланса были составлены применительно к реактору идеального смешения периодического действия. В результате решения системы уравнений было установлено, что в исследуемом интервале условий реакция этенолиза бутенов-2 не протекает до состояния равновесия, и это существенно отличает жидкофазный процесс от процесса, протекающего в газовой фазе, где реакции метатезиса являются термодинамически контролируруемыми. Вероятная причина такого отличия состоит в значительно большем влиянии растворителя на скорость реакций второго порядка (метатезис) по сравнению с мономолекулярными реакциями (изомеризация бутенов).

Полученные при решении уравнений модели значения констант скорости димеризации составили 0,014-0,016 мин<sup>-1</sup> при 40 °С и 0,06-0,07 мин<sup>-1</sup> при 80 °С. Константы скорости метатезиса составили 0,02-0,03 и 0,11-0,13 мин<sup>-1</sup> для 40 и 80 °С соответственно. Исходя из этих данных, были оценены значения наблюдаемых энергий активации. Они составили около 35 кДж/моль для стадии димеризации и около 20 кДж/моль для стадии метатезиса.

Значительная часть этилена в ходе процесса превращалась в углеводороды C<sub>5+</sub>, выход которых существенно отличается для газофазного и жидкофазного режимов процесса. В газофазном процессе при выходе пропилена 25-27 % в реакционной смеси содержится порядка 10 % тяжелых углеводородов, в то время как при проведении процесса в жидкой фазе аналогичное количество тяжелых углеводородов достигается при выходе целевого продукта только около 47 мас.%. Таким образом, жидкофазный процесс обладает существенно более высокой селективностью по целевому продукту в сравнении с газофазным процессом. Такое различие вероятнее всего связано с тем, что при проведении процесса в газовой фазе поверхность катализатора блокирована пленкой жидких продуктов, тогда как

проведение процесса в среде жидкого растворителя позволяет обеспечить равную доступность поверхности катализатора для всех участников процесса.

### Система PdO-Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> как катализатор одностадийного получения пропилена из этилена

С целью подбора оптимального содержания оксида рения в составе катализатора PdO-Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> были синтезированы образцы, с содержанием Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 2,0, 5,0 и 10,0 мас.%. Содержание PdO было постоянным и равным 1,0 мас.%. По результатам анализа химического состава образцов было установлено, что фактическое содержание рения в них существенно меньше расчетного (на 25-60 отн.%), причем эта разница увеличивается с ростом содержания рения в образцах. Это объясняется возгонкой летучего оксида рения с поверхности носителя в ходе термической обработки катализатора.

Испытания полученных образцов показали (табл. 8), что основным продуктом превращения этилена на них является пропилен. Селективность процесса по этому продукту в исследуемом диапазоне условий процессу продукту составляет 45-55 % при степени превращения этилена 49-63 %. При этом содержание рения не оказывает значительного влияния на каталитические свойства исследуемых образцов. Помимо пропилена в продуктах содержится 33-44 мас.% н-бутенов, соотношение между которыми при температуре процесса близко к равновесному.

Таблица 8 – Влияние содержания Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> на показатели работы катализаторов PdO-Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> (0,1 МПа; МСПС 0,5 ч<sup>-1</sup>; 1 ч)

Образец	t, °C	X, %	Селективность, мас.%						
			C <sub>3=</sub>	C <sub>4=</sub>	C <sub>5=</sub>	C <sub>6=</sub>	C <sub>7=</sub>	C <sub>8=</sub>	C <sub>9+</sub>
PdRe-2	40	48,9	50,4	36,8	3,4	1,0	1,5	3,7	3,3
	80	62,6	44,6	38,1	6,2	2,1	1,6	3,5	4,0
PdRe-5	40	52,0	54,9	32,8	3,0	0,9	1,7	3,9	2,7
	80	56,3	44,9	37,7	5,8	2,1	1,3	3,7	4,5
PdRe-10	40	57,4	44,7	43,4	4,8	1,3	1,2	3,6	1,0
	80	58,3	46,9	35,7	5,0	2,3	1,9	3,7	4,6

Следует отметить, что в присутствии оксида рения наряду с олигомеризацией протекают процессы метатезиса этих углеводородов, в результате которого образуются продукты как с четным, так и с нечетным числом атомов углерода (табл. 8).

Активность и селективность катализаторов PdO-Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> сильно меняется во времени. В течение первого часа работы степень превращения этилена снижается с 69 до 38 %, а селективность по пропилену падает с 49 до 7 мас.%. Из этих данных следует, что в первую очередь дезактивации подвергаются центры, на которых протекают реакции метатезиса, что может быть связано с восстановлением Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, который слабо закрепляется на носителях с высокой кислотностью.

Для стабилизации активных форм рения в катализаторе в состав носителя был введен оксид алюминия. Известно, что нанесение рения на поверхность  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приводит к замещению поверхностных гидроксильных групп  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и прочному химическому связыванию анионов  $\text{ReO}_4^-$  с поверхностью носителя.

Химический состав серии катализаторов  $\text{PdO-Re}_2\text{O}_7/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а также их текстурные характеристики представлены в табл. 9.

Таблица 9 – Химический состав катализаторов  $\text{PdO-Re}_2\text{O}_7/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Образец	Содержание, мас.%				Текстурные характеристики		
	PdO	$\text{Re}_2\text{O}_7$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SO}_4^{2-}$	$S_{\text{уд}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{пор}}$ , нм
PdRe/SZA-0	1,1±0,1	1,6±0,2	2,4±1,6	4,9±0,10	86	0,13	5,9
PdRe/SZA-20	1,0±0,3	1,9±0,2	24,7±2,6	6,2±0,12	121	0,24	7,9
PdRe/SZA-40	1,0±0,2	1,9±0,1	45,7±2,5	6,4±0,11	138	0,27	7,7
PdRe/SZA-60	1,0±0,2	2,0±0,1	70,8±0,8	4,4±0,11	179	0,39	8,6
PdRe/SZA-80	1,0±0,1	2,1±0,2	89,5±0,8	2,8±0,12	169	0,48	11,3

Введение оксида алюминия в состав носителя уже в количестве 20 мас.% приводит к почти двукратному возрастанию удельного объема пор и росту удельной поверхности материала с 86 до 121  $\text{м}^2/\text{г}$ . Возрастание удельной поверхности для данных образцов наблюдается вплоть до содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в носителе 60 мас.%. Из сопоставления фактической доли рения в образцах (табл. 9) с расчетной, которая составляла 2,0 мас.%, видно, что присутствие оксида алюминия в составе носителя значительно снижает эффект возгонки рения при прокаливании катализатора.

На электронной микрофотографии образца  $\text{PdO-Re}_2\text{O}_7/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  с содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в носителе 40 мас.% отчетливо видны частицы  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 17).

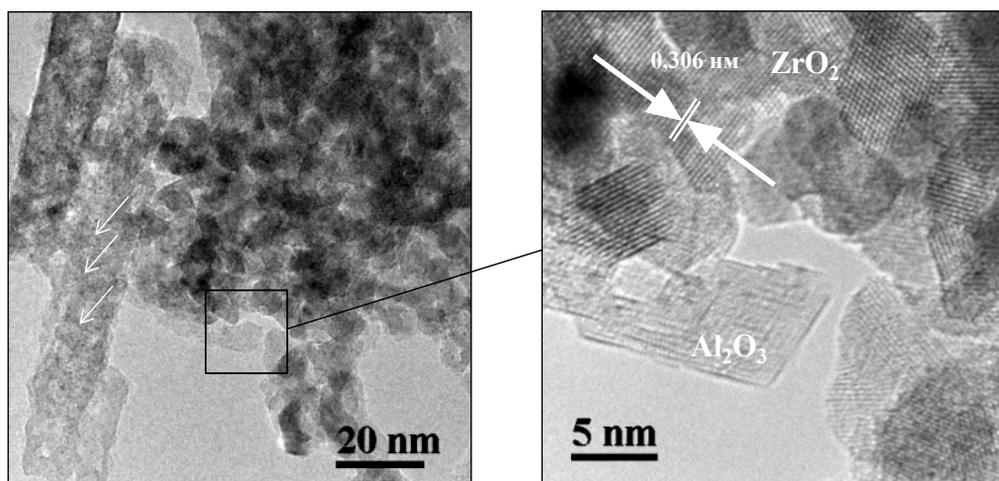


Рис. 17 – Электронная микрофотография образца PdRe/SZA-40 (Стрелками показаны металлосодержащие частицы)

Поверхность материала покрыта хорошо различимыми контрастными пятнами округлой формы с размером 1-2 нм, которые вероятнее всего представляют собой частицы оксида палладия. EDX-анализ различных областей поверхности показал равномерное распределение палладия по участкам поверхности оксидов алюминия и циркония. Рений же преимущественно сосредоточен на алюмооксидной поверхности, что указывает на взаимодействие  $\text{ReO}_4^-$  с поверхностью оксида алюминия.

Испытания катализаторов  $\text{PdO-Re}_2\text{O}_7/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  с различным содержанием оксида алюминия в носителе показали, что введение 20-40 мас.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в носитель приводит к существенному росту активности катализаторов по сравнению с  $\text{PdO-Re}_2\text{O}_7/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ . При этом алюминийсодержащие образцы обладают более высокой селективностью по пропилену – соотношение экспериментального и расчетного выходов пропилена  $Y/Y_{\text{равн}}$  при времени работы 1 час для них составляет 0,78-0,89 тогда как для  $\text{PdO-Re}_2\text{O}_7/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  этот показатель не превышает 0,63 даже при степени превращения этилена 36 %.

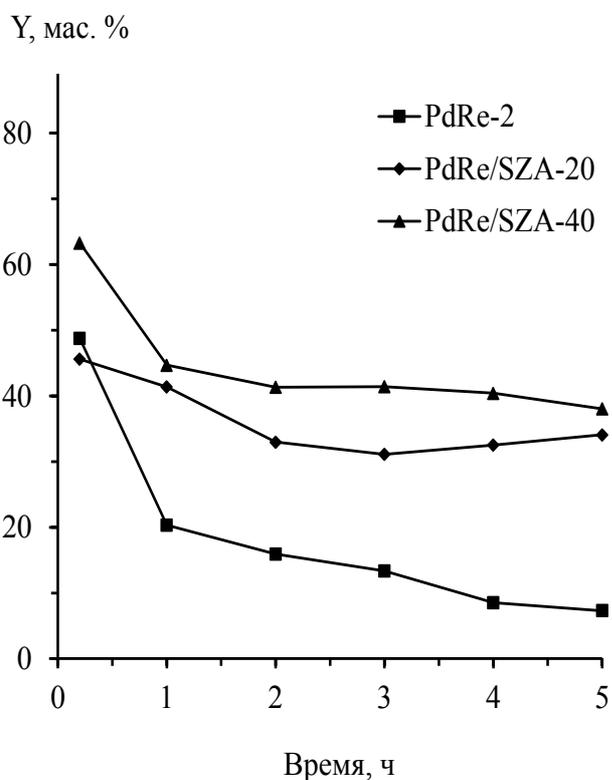


Рис. 18 – Зависимость выхода пропилена от продолжительности работы катализаторов

взаимодействия оксида рения с поверхностью оксида алюминия.

Выход пропилена на образцах  $\text{PdO-Re}_2\text{O}_7/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (рис. 18) снижается в первые два часа работы, после чего выход остается стабильным и составляет 35 мас.% для PdRe/SZA-20 и 42 мас.% для PdRe/SZA-40. В аналогичных условиях процесса выход пропилена на образце  $\text{PdO-Re}_2\text{O}_7/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  в первые два часа снижается с 48 до 18 мас.%, а в последующие – до 8 мас.%.

Таким образом, установлено, что оптимальное содержание оксида алюминия в носителе  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  для Pd-, Re-содержащего катализатора одностадийного получения пропилена из этилена составляет 40 мас.%. Такой катализатор не только имеет более высокую активность по сравнению с  $\text{PdO-Re}_2\text{O}_7/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ , но и более стабилен за счет химического

**Пятая глава** является методической и содержит описание приготовления катализаторов и физико-химических методов их исследования, методики каталитических испытаний.

## ВЫВОДЫ

1. Установлены закономерности взаимодействия ортоборной кислоты с гидроксидами алюминия и циркония в ходе высокотемпературной обработки. Показано, что присутствие оксида бора в количестве 5-20 мас.% приводит к затруднению кристаллизации оксида алюминия в системе  $B_2O_3-Al_2O_3$ , а в системе  $B_2O_3-ZrO_2$  к стабилизации низкотемпературной метастабильной тетрагональной модификации  $ZrO_2$  и замедлению ее перекристаллизации в термодинамически устойчивую моноклинную. Затруднение кристаллизации приводит к формированию высокодисперсных и/или аморфизованных материалов, которые обладают более высокими значениями удельной поверхности и пористости по сравнению с немодифицированными диоксидами алюминия и циркония.

2. Впервые показана возможность применения боратсодержащих оксидов алюминия и циркония в качестве катализаторов олигомеризации бутенов. Выявлены наиболее активные в процессе олигомеризации катализаторы, получаемые обработкой гидроксидов металлов раствором ортоборной кислоты с последующим прокаливанием при 500-600 °С и содержащие в своем составе до 20-25 мас.%  $B_2O_3$ . На катализаторе на основе  $B_2O_3-Al_2O_3$  при температуре процесса 200 °С достигается степень превращения бутенов 94,3-96,6 % и содержание в составе жидких продуктов олигомеризации углеводородов  $C_5-C_8$  в количестве 45,3 мас.%, углеводородов  $C_{9+}$  на уровне 54,7 мас.%.

3. Установлено, что при формировании системы  $NiO/B_2O_3-Al_2O_3$  образуются катионы никеля  $Ni^{2+}$ , химически связанные с поверхностью алюмоборатного носителя, координационное состояние которых зависит как от химического состава носителя, так и от содержания никеля. Активность системы  $NiO/B_2O_3-Al_2O_3$  в процессе олигомеризации этилена связана с формированием на ее поверхности октаэдрических катионов  $Ni^{2+}$ , находящихся в окружении боратных анионов.

4. Впервые в качестве катализатора олигомеризации этилена рассмотрена система  $NiO/B_2O_3-Al_2O_3$ . Установлено, что наиболее активные катализаторы содержат 2,9-7,8 мас.%  $Ni$  и 15-20 мас.%  $B_2O_3$  и в процессе олигомеризации чистого этилена при давлении 4-7 МПа могут обеспечивать степень превращения на уровне 99,2-99,9 % при выходе жидких продуктов олигомеризации до 90,0 мас.%, суммарное содержание алкенов  $C_{8+}$  в которых составляет 89,0 мас.%. При этом показано, что скорость реакции в газовой фазе подчиняется уравнению первого порядка по этилену с образованием продуктов олигомеризации, состав которых соответствует распределению Шульца-Флори.

5. Показано, что наибольшая селективность алкилирования изобутана бутенами обеспечивается сульфатированным диоксидом циркония, имеющим смешанный фазовый состав. При этом моноклинная модификация  $ZrO_2$  доминирует над тетрагональной. Показано, что формирование  $SO_4^{2-}-ZrO_2$  на поверхности оксида алюминия и силикагеля обеспечивает достижение кислотных и каталитических свойств нанесенных систем на уровне массивного катализатора. Установлено преобладание ЛКЦ над БКЦ на поверхности массивных и нанесенных катализаторов  $SO_4^{2-}-ZrO_2$ .

6. Нанесение сульфатированного диоксида циркония на силикагель или оксид алюминия в количестве около 10-20 мас. % позволяет получать катализаторы реакции алкилирования изобутана бутенами, обеспечивающие полное превращение бутенов и выход жидкого алкилата (продуктов  $C_{5+}$ ) не менее 1,8 г на г превращенных бутенов и не уступающие по своей активности и селективности

жидким кислотам. По результатам исследования продуктов, закрепляющихся на поверхности катализаторов в ходе алкилирования, предложены направления побочных превращений изобутана и бутенов, определяющих развитие быстрой дезактивации цирконосульфатных систем.

7. Впервые изучены закономерности формирования оксидных носителей  $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , получаемых в ходе термической обработки смесей сульфатированного гидрата диоксида циркония и псевдобемита. Показано, что с ростом содержания оксида алюминия в системе  $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  снижается ее кислотность и повышается селективность реакций изомеризации гептана и циклогексана. Впервые показано, что с ростом содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  увеличивается активность системы  $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  в реакции гидрирования бензола, и это связано с увеличением доли платины, находящейся на поверхности катализатора в металлическом состоянии.

8. Установлено, что для гидроизомеризации бензолсодержащих углеводородных фракций оптимальным соотношением кислотных и гидрирующих свойств обладает система  $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , в состав носителя которой входит 67,8 мас.% оксида алюминия. Данный катализатор обеспечивает полное превращение ароматических углеводородов при выходе жидких продуктов на уровне не менее 98,7 мас.% и повышение исследовательского октанового числа на 2-3 пункта.

9. Проведен теоретический анализ и построена математическая модель процесса получения пропилена из этилена, позволяющая учитывать как кинетический, так и термодинамический контроль для отдельных последовательно протекающих реакций димеризации этилена, позиционной изомеризации образующихся бутенов, метатезиса этилена и бутенов-2. Показано, что в случае кинетического контроля димеризации этилена в бутен-1 теоретически возможно достижение выхода пропилена на уровне 60 мас.% при низких температурах (40-60 °C) и степени превращения этилена около 80 %.

10. Впервые получены катализаторы одностадийного получения пропилена из этилена на основе систем  $\text{NiO-Re}_2\text{O}_7/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pd-Re}_2\text{O}_7/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{PdO-Re}_2\text{O}_7/\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Изучены кинетические закономерности процесса для данных катализаторов в соответствии с предложенной математической моделью. Выявлено, что наиболее высокой активностью обладают палладийсодержащие катализаторы.

11. Катализатор  $\text{Pd-Re}_2\text{O}_7/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  при температурах 40-80 °C и давлении, близком к атмосферному, позволяет достигать степени превращения этилена до 22 % при выходе пропилена до 16 мас.%. Повышение давления процесса или осуществление его в жидкой фазе в среде инертного растворителя обеспечивают увеличение выхода пропилена до 45-47 мас.%. Катализатор  $\text{PdO-Re}_2\text{O}_7/\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  отличается превращением этилена на уровне 50-80 %, выходом пропилена 35-50 мас.%, возможностью длительной эксплуатации и регенерируемостью.

*Работа выполнена с использованием материально-технической базы Омского регионального ЦКП СО РАН (ОмЦКП СО РАН, г. Омск).*

**Основные научные результаты диссертации представлены в следующих публикациях:**

*Статья в составе монографии:*

1. Belskaya O.B., Danilova I.G., Kazakov M.O., Mironenko R.M., Lavrenov A.V., Likholobov V.A. FTIR Spectroscopy of Adsorbed Probe Molecules for Analyzing the Surface Properties of Supported Pt (Pd) Catalysts // Infrared Spectroscopy – Materials Science, Engineering and Technology / Ed. T. Theophanides. – Rijeka: InTech, 2012. – P. 149-178.

*Статьи в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией при Министерстве образования и науки Российской Федерации для опубликования основных научных результатов диссертаций:*

2. Лавренов А.В., Островский Н.М., Деманов Ю.К. Термодинамика изомеризации бутиленов. 1. Равновесные составы // Нефтехимия. – 2001. – Т 41. – № 2. – С. 144-148.

3. Лавренов А.В., Уржунцев Г.А., Паукштис Е.А., Дуплякин В.К., Бальжинимаев Б.С. Промотирование каталитических свойств сульфатированных оксидов циркония и алюминия тетрахлоридом углерода // Журнал прикладной химии. – 2002. – Т. 75. – № 11. – С.1864-1868.

4. Лавренов А.В., Перелевский Е.В., Финевич В.П., Зайковский В.И., Паукштис Е.А., Дуплякин В.К., Бальжинимаев Б.С. Алкилирование изобутана бутенами на цирконийсульфатных катализаторах // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76. – № 4. – С. 570-578.

5. Лавренов А.В., Финевич В.П., Кирилов В.Л., Паукштис Е.А., Дуплякин В.К., Бальжинимаев Б.С. О механизме реакции алкилирования изобутана бутенами на цирконийсульфатных катализаторах // Нефтехимия. – 2003. – Т 43. – № 5. – С. 361-365.

6. Лавренов А.В., Басова И.А., Казаков М.О., Финевич В.П., Бельская О.Б., Булучевский Е.А., Дуплякин В.К. Катализаторы на основе анион-модифицированных оксидов металлов для получения экологически чистых компонентов моторных топлив // Российский химический журнал (ЖРХО им. Д. И. Менделеева). – 2007. – Т. LI. – № 4. – С. 75-85.

7. Лавренов А.В., Богданец Е.Н., Дуплякин В.К. Твердокислотное алкилирование изобутана бутенами: путь от выяснения причин быстрой дезактивации катализаторов к технологическому оформлению процесса // Катализ в промышленности. – 2009. – № 1. – С. 28-38.

8. Лавренов А.В., Дуплякин В.К. Олигомеризация бутенов на боратсодержащем оксиде алюминия // Кинетика и катализ. – 2009. – Т. 50. – № 2. – С. 249-255.

9. Лавренов А.В., Казаков М.О., Дуплякин В.К., Лихолобов В.А. Гидроизомеризация риформинг-бензина на катализаторе  $Pt/SO_4^{2-}-ZrO_2$  // Нефтехимия. – 2009. – Т. 49. – № 3. – С. 236-242.

10. Лавренов А.В., Булучевский Е.А., Моисеенко М.А., Дроздов В.А., Арбузов А.Б., Гуляева Т.И., Лихолобов В.А., Дуплякин В.К. Оптимизация химического состава и изучение свойств системы  $NiO/V_2O_3-Al_2O_3$  как катализатора олигомеризации этилена // Кинетика и катализ. – 2010. – Т. 51. – № 3. – С. 423-428.

11. Казаков М.О., Лавренов А.В., Михайлова М.С., Аллерт Н.А., Гуляева Т.И., Муромцев И.В., Дроздов В.А., Дуплякин В.К. Гидроизомеризация бензолсодержащих бензиновых фракций на катализаторе  $Pt/SO_4^{2-}-ZrO_2-Al_2O_3$  I. Влияние химического состава на фазовое состояние и текстурные характеристики носителей  $SO_4^{2-}-ZrO_2-Al_2O_3$  // Кинетика и катализ. – 2010. – Т. 51. – № 3. – С. 457-462.

12. Лавренов А.В., Булучевский Е.А., Карпова Т.Р., Моисеенко М.А., Михайлова М.С., Чумаченко Ю.А., Скорплюк А.А., Гуляева Т.И., Арбузов А.Б., Леонтьева Н.Н., Дроздов В.А. Синтез, строение и свойства боратсодержащих оксидных катализаторов для процессов нефтехимии и синтеза компонентов моторных топлив // Химия в интересах устойчивого развития. – 2011. – Т. 19. – № 1. – С. 87-95.

13. Лавренов А.В., Богданец Е.Н., Чумаченко Ю.А., Лихолобов В.А. Каталитические процессы получения углеводородных биотоплив с использованием масложирового сырья. Современные подходы // Катализ в промышленности. – 2011. – № 3. – С. 41-51.

14. Казаков М.О., Лавренов А.В., Данилова И.Г., Бельская О.Б., Дуплякин В.К. Гидроизомеризация бензолсодержащих бензиновых фракций на катализаторе  $Pt/SO_4^{2-}-ZrO_2-Al_2O_3$  II. Влияние химического состава на кислотные свойства и протекание модельных реакций изомеризации // Кинетика и катализ. – 2011. – Т. 52. – № 4. – С. 583-588.

15. Казаков М.О., Лавренов А.В., Бельская О.Б., Данилова И.Г., Арбузов А.Б., Гуляева Т.И., Дроздов В.А., Дуплякин В.К. Гидроизомеризация бензолсодержащих бензиновых фракций на катализаторе  $Pt/SO_4^{2-}-ZrO_2-Al_2O_3$  III. Гидрирующие свойства катализатора // Кинетика и катализ. – 2012. – Т. 53. – № 1. – С. 104-109.

16. Сайфулина Л.Ф., Булучевский Е.А., Лавренов А.В., Буяльская К.С., Тренихин М.В. Превращения этилена в смеси с метаном на катализаторе  $PdO/SO_4^{2-}-ZrO_2$  // Журнал Сибирского федерального университета, серия "Химия". – 2012. – Т. 5. – № 4. – С. 352-360.

17. Карпова Т.Р., Булучевский Е.А., Лавренов А.В., Леонтьева Н.Н., Гуляева Т.И., Савельева Г.Г. Олигомеризация бутенов на боратсодержащем оксиде циркония // Журнал Сибирского федерального университета, серия "Химия". – 2012. – Т. 5. – № 4. – С. 376-387.

18. Булучевский Е.А., Михайлова М.С., Лавренов А.В. Одностадийный синтез пропилена из этилена на катализаторе  $Pd-Re_2O_7/B_2O_3-Al_2O_3$  // Химия в интересах устойчивого развития. – 2013. – Т. 21. – № 1. – С. 55-59.

19. Карпова Т.Р., Булучевский Е.А., Лавренов А.В., Леонтьева Н.Н., Тренихин М.В., Гуляева Т.И., Талзи В.П. Синтез, строение и свойства системы  $B_2O_3/Al_2O_3$  // Химия в интересах устойчивого развития. – 2013. – Т. 21. – № 1. – С. 61-68.

20. Федорова Е.Д., Казаков М.О., Лавренов А.В., Буяльская К.С., Леонтьева Н.Н., Гуляева Т.И., Шилова А.В. Оптимизация химического состава катализатора  $Pt/B_2O_3-Al_2O_3$  для гидроизомеризации бензолсодержащих фракций // Химия в интересах устойчивого развития. – 2013. – Т. 21. – № 1. – С. 115-122.

21. Булучевский Е.А., Волков А.А., Лавренов А.В., Лихолобов В.А. Кинетические закономерности и молекулярно-массовое распределение продуктов

олигомеризации этилена на катализаторе  $\text{NiO}/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  // Альтернативная энергетика и экология. – 2013. – № 5. – С. 68-74.

22. Казаков М.О., Лавренов А.В., Дуплякин В.К. Гидроизомеризация бензолсодержащих бензиновых фракций на катализаторе  $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Превращения модельного и реального сырья // Катализ в промышленности. – 2013. – № 3. – С. 15-21.

23. Волков А.А., Булучевский Е.А., Лавренов А.В. Кинетика олигомеризации этилена на катализаторе  $\text{NiO}/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  в жидкой фазе // Журнал Сибирского федерального университета, серия "Химия". – 2013. – Т. 6. – № 4. – С. 352-360.

24. Карпова Т.Р., Лавренов А.В., Булучевский Е.А., Гуляева Т.И., Буяльская К.С., Шилова А.В., Леонтьева Н.Н., Арбузов А.Б., Дроздов В.А. Влияние химического состава и метода приготовления на физико-химические свойства системы  $\text{NiO}/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  и ее каталитическую активность в процессе олигомеризации этилена // Катализ в промышленности. – 2014. – № 1. – С. 25-32.

25. Булучевский Е.А., Лавренов А.В., Сайфулина Л.Ф. Изучение кинетики жидкофазного процесса одностадийного синтеза пропилена из этилена на катализаторе  $\text{PdO-Re}_2\text{O}_7/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  // Журнал Сибирского федерального университета, серия "Химия". – 2014. – Т. 7. – № 3. – С. 424-430.

26. Сайфулина Л.Ф., Булучевский Е.А., Лавренов А.В. Одностадийное получение пропилена из этилена на катализаторе  $\text{PdO-Re}_2\text{O}_7/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  // Журнал Сибирского федерального университета, серия "Химия". – 2014. – Т. 7. – № 4. – С. 526-535.

27. Булучевский Е.А., Лавренов А.В., Сайфулина Л.Ф. Одностадийное получение пропилена из этилена на катализаторе  $\text{NiO-Re}_2\text{O}_7/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  // Химия в интересах устойчивого развития. – 2014. – Т. 22. – № 6. – С. 561-567.

28. Лавренов А.В., Сайфулина Л.Ф., Булучевский Е.А., Богданец Е.Н. Технологии получения пропилена: сегодня и завтра // Катализ в промышленности. – 2015. – Т. 15. – № 3. – С. 6-19.

29. Федорова Е.Д., Булучевский Е.А., Лавренов А.В., Казаков М.О., Леонтьева Н.Н., Арбузов А.Б. Система  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  как катализатор алкилирования изобутана бутенами // Химия в интересах устойчивого развития. – 2015. – Т. 23. – № 6. – С. 639-644.

30. Булучевский Е.А., Лавренов А.В., Сайфулина Л.Ф. Оптимизация химического состава системы  $\text{NiO-Re}_2\text{O}_7/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  как катализатора для одностадийного процесса получения пропилена из этилена // Химия в интересах устойчивого развития. – 2015. – Т. 23. – № 6. – С. 673-679.

31. Лавренов А.В., Карпова Т.Р., Булучевский Е.А., Богданец Е.Н. Гетерогенная олигомеризация легких алкенов: 80 лет в нефтепереработке // Катализ в промышленности. – 2016. – № 4. – С. 28-41.

*Публикации в других научных изданиях:*

32. Paukshtis E.A., Duplyakin V.K., Finevich V.P., Lavrenov A.V., Kirilov V.L., Kuznetsova L.I., Likholobov V.A. and Bal'zhinimaev B.S. Mechanism of Iso-butane Alkylation by Butenes over  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{H}_3\text{PTiW}_{11}\text{O}_{39}$  and Zr Supported Catalysts // Proc. 12<sup>th</sup> International Congress on Catalysis. Stud. Surf. Sci. Catal. – 2000. – V. 130. – P. 2543-2548.

33. Sayfulina L.F., Buluchevskiy E.A., Lavrenov A.V., Gulyaeva T.I., Trenikhin M.V., Protasova O.V., Gerasimov E.Y., Gulyaev R.V., Drozdov V.A. Direct Synthesis of Propylene from Ethylene over Palladium Containing Catalysts: Influence of the Support

Nature // Prospects of Fundamental Sciences Development, Selected, peer reviewed papers from the XI International Conference on Prospects of Fundamental Sciences Development (PFSD-2014), April 22-25, 2014, Tomsk, Russia / Advanced Materials Research. – 2015. – V. 1085. – P. 17-22.

*Патенты:*

34. Пат. 2337127 РФ. Способ каталитического риформинга бензиновых 34. Пат. 2337127 Российская Федерация, МПК C10G 35/085. Способ каталитического риформинга бензиновых фракций / Лавренов А.В., Казаков М.О., Дуплякин В.К., Лихолобов В.А.; заявитель и патентообладатель Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук (ИППУ СО РАН). – опубл. 27.10.2008, Бюл. № 30. - 8 с.

35. Пат. 2404227 Российская Федерация, МПК C10G 35/085. Способ риформинга прямогонных бензиновых фракций / Лавренов А.В., Казаков М.О., Дуплякин В.К., Лихолобов В.А.; заявитель Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук (ИППУ СО РАН), патентообладатель Министерство промышленности и торговли Российской Федерации. – опубл. 20.11.2010, Бюл. № 32. - 6 с.

36. Пат. 2427421 Российская Федерация, МПКВ01J 23/36, В01J 23/755, В01J 21/02, В01J 21/04 (2006.01) В01J 37/02 (2006.01) C07C 6/04. Катализатор, способ его получения и способ одностадийного синтеза пропилена из этилена / Лавренов А.В., Михайлова М.С., Булучевский Е.А.; заявитель и патентообладатель Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук (ИППУ СО РАН). – опубл. 27.08.2011, Бюл. № 24. - 6 с.

37. Пат. 2594888 Российская Федерация, МПК В01J 23/36, В01J 23/44, В01J 23/54, В01J 21/04, В01J 37/02, C07C 6/04. Катализатор, способ его получения и способ одностадийного синтеза пропилена из этилена / Булучевский Е.А., Лавренов А.В., Сайфулина Л.Ф.; заявитель и патентообладатель Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук (ИППУ СО РАН). – опубл. 20.08.2016, Бюл. № 23. - 8 с.