На правах рукописи

Сайфулина Луиза Фаридовна

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ Ni, Pd, Re-СОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОДНОСТАДИЙНОГО ПОЛУЧЕНИЯ ПРОПИЛЕНА ИЗ ЭТИЛЕНА

02.0. 04 - Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Омск - 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент Лавренов Александр Валентинович

директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, г. Омск

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Восмериков Александр Владимирович

заместитель директора, заведующий лабораторией каталитической переработки легких углеводородов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск

доктор химических наук, доцент Чесноков Николай Васильевич

директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук, г. Красноярск

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение

науки Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Защита диссертации состоится «28» декабря 2016 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.178.11 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Омский государственный технический университет» по адресу: 644050, г. Омск, пр-т Мира, 11, аудитория 6-340.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Омского государственного технического университета и на сайте www.omgtu.ru

2016 г.

Автореферат разослан « »

(Рг

Ученый секретарь диссертационного совета,

к.х.н., доцент Юрьева А.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Ежегодный рост потребления пропилена составляет 6% в год, что связано с увеличением объемов производства полипропилена, пропиленоксида и других ценных химических продуктов. Пиролиз углеводородного сырья, являющийся основным промышленным процессом получения пропилена, на сегодняшний день не позволяет в полной мере удовлетворить растущий спрос нефтехимического рынка, поскольку предназначен для одновременного получения широкого спектра продуктов. Перевод установок пиролиза на использование легкого газового сырья с целью улучшения экономических показателей процесса приводит к снижению количества производимого пропилена (до 10-15%). Получение пропилена из этилена без добавления других углеводородов является экономически более выгодным процессом, так как в качестве источников сырья могут быть использованы как традиционные (переработка нефти, природного газа), так и возобновляемые ресурсы (переработка биосырья).

Представленные в научной литературе полифункциональные катализаторы превращения этилена в пропилен активны при температурах до 300°C, их действие основано на последовательном превращении этилена в ходе протекания реакций димеризации, изомеризации образующегося бутена-1 в бутены-2, метатезиса бутенов-2 с этиленом. Промышленного внедрения процесс не получил из-за быстрой дезактивации предлагаемых систем, современные исследования находятся на стадии поиска эффективного и стабильного катализатора.

В рамках данной работы в качестве катализатора одностадийного получения пропилена из этилена впервые рассмотрена система PdO(NiO)-Re2O7/SO4 -/ZrO2-Al2O3. Значимость возможного практического применения предлагаемой системы заключается в высокой каталитической активности и стабильности работы катализатора в процессе. Полученные результаты могут стать основой для создания новых полифункциональных катализаторов получения пропилена из этилена в одну технологическую стадию.

Целью работы было изучение влияния химического состава системы Pd0(Ni0)-Re207/S04 -/Zr02-A1203 на ее физико-химические свойства и каталитическую активность в процессе одностадийного получения пропилена из этилена.

Для достижения поставленной цели были решены следующие основные задачи:

1. Разработка модели процесса одностадийного получения пропилена из этилена на основе термодинамического анализа взаимных превращений смеси «этилен-пропилен- бутены» и определение его максимальных теоретически возможных показателей;

2. Выбор активных компонентов, обеспечивающих протекание реакций димеризации и метатезиса, изучение влияния их содержания на основные показатели процесса одностадийного получения пропилена из этилена (степень превращения, выход, селективность);

3. Определение влияния химического состава носителя на физико-химические и каталитические свойства катализаторов процессов превращения этилена;

4. Оценка стабильности работы катализатора PdO-Re2O7/SO4 -/ZrO2-Al2O3 в процессе одностадийного получения пропилена из этилена.

Научная новизна.

На основании расчетов показано, что получение пропилена при одновременном протекании реакций димеризации этилена, изомеризации бутена-1 в бутены-2 и метатезиса бутенов-2 с этиленом на одном катализаторе, возможно в случае, если димеризация этилена является лимитирующей стадией процесса. При этом максимальный выход пропилена составляет 60-61 мас. % при степени превращения этилена 80%, данные показатели реализуются при температуре 40-80°С. Установлен оптимальный состав системы PdO-Re2O7/SO4 -/Zг02-А120з. Показано, что при содержании 1,0 мас. % PdO, 2,0 мас. % Re2O7, 40,0 мас. % Al2O3 катализатор обеспечивает выход пропилена 61 мас. % при степени превращения этилена 80%. Показано, что введение оксида алюминия в состав носителя приводит к повышению стабильности работы катализатора за счет взаимодействия оксида рения с участками поверхности, содержащими оксид алюминия. Установлено, что причиной дезактивации катализатора является отложение тяжелых олигомеров на его активной поверхности.

Практическая значимость работы. Определен химический состав катализатора одностадийного получения пропилена из этилена на основе системы PdO-Re2O7/SO4 -/ZrO2-Al2O3. Полученные результаты могут стать основой для создания новых полифункциональных катализаторов получения пропилена из этилена в одну технологическую стадию. Результаты исследования защищены патентом на изобретение РФ.

На защиту выносятся:

1. Модель процесса одностадийного получения пропилена из этилена.

2. Закономерности влияния химического состава носителя на состояние палладия и рения в системе PdO-Re2O7/SO42-/ZrO2-Al2O3;

3. Закономерности влияния химического состава системы PdO-Re2O7/SO4 -/ZrO2-Al2O3 на ее каталитическую активность в процессе одностадийного получения пропилена из этилена.

4. Данные о стабильности работы и результаты окислительной регенерации катализатора PdO-Re2O7/SO4 -/ZrO2-Al2O3 в процессе одностадийного получения пропилена из этилена.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на российских и международных конференциях: International Congress on Catalysis «15th ICC 2012» (Мюнхен, Германия, 2012); III Всероссийской научной молодежной школе-конференции «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» (Омск, Россия, 2012); 11th European Congress on Catalysis - Europa Cat-XI (Лион, Франция, 2013); VI Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием «Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности» (Бийск, Россия, 2013); XI Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, Россия, 2014); IV Всероссийской научной молодежной школе-конференции «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» (Омск, Россия, 2014), V семинаре памяти профессора Ю.И. Ермакова «Молекулярный дизайн катализаторов для процессов переработки углеводородов и полимеризации: от фундаментальных исследований к

практическим приложениям» (Новосибирск-Алтай 2015); 12th European Congress on Catalysis - Europa Cat - XII (Казань, Россия, 2015), Fourth German - Russian Seminar on Catalysis “Bridging the Gap between Model and Real Catalysis” (Klotser Banz, Germany, 2016).

Личное участие автора. Автор принимал участие в постановке цели и задач исследования, самостоятельно осуществлял синтез катализаторов и их испытания, участвовал в обработке и интерпретации данных физико-химических методов исследования катализаторов, а также в подготовке научных публикаций.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых изданиях, 13 тезисов докладов, получен 1 патент РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертация включает в себя введение, 5 глав, заключение, выводы и список литературы. Объем работы составляет 128 страниц, включая 43 рисунка, 13 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 239 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, определены цель и задачи исследования.

В первой главе (обзор литературы) дана общая характеристика промышленных способов получения пропилена, представлены известные методы получения пропилена из этилена в одну стадию, описаны возможные механизмы реакций олигомеризации этилена и метатезиса алкенов, рассмотрены катализаторы этих процессов, приведены данные о влиянии состава носителя на свойства нанесенных металлов.

Во второй главе описаны методы синтеза носителей и катализаторов, используемые физико-химические методы исследований и методики испытаний катализаторов.

Носители получали смешением исходных компонентов с последующей сушкой и прокаливанием. Температура сушки для всех образцов составляла 120°C, температуры прокаливания составляли 500 и 650°C.

Таблица 1 - Химический состав и текстурные характеристики носителей

Образец Содержание, мас.% Текстурные характеристики

AI2O3 B2O3 2¬

4

О

S S

д

2

г- „3-1 ^пор, см г Dпор, нм

A (AI2O3) 225 0,46 8,2

Si (SiO2) 598 0,33 2,2

Z (ZrO2) 54 0,16 11,9

ASA (SiO2-Al2O3) 14,5±1,2 461 0,41 3,6

BA (B2O3-AI2O3) 23,4±0,3 212 0,40 7,6

SA (SO42-/Al2O3) 14,2±0,1 207 0,40 7,7

SZ (SO42-/ZrO2) 2,4±1,6 4,9±0,1 86 0,13 5,9

SZA-20 24,7±1,6 6,2±0,1 121 0,24 7,9

SZA-40 45,7±1,0 6,4±0,1 138 0,27 7,7

SZA-60 70,8±0,8 4,4±0,1 179 0,39 8,6

SZA-80 89,5±0,8 2,8±0,1 169 0,48 11,3

Боратсодержащий оксид алюминия (BA) получали смешением раствора ортоборной кислоты с пастой псевдобемита при 90°С с последующим упариванием. Сульфатированный оксид алюминия (SA) получали, обрабатывая пасту псевдобемита раствором серной кислоты (175 г H2SO4/n). Гидрат диоксида циркония готовили методом обратного осаждения из раствора оксихлорида циркония аммиаком до pH = 9. Синтез сульфатированного оксида

циркония (SZ) осуществляли обработкой свежеосажденного гидрата диоксида циркония серной кислотой (175 г H2SO4/n). Смесевые носители серии SZA-x (где x - содержание оксида алюминия) синтезировали путем смешения непрокаленного SZ с пастой псевдобемита.

Введение PdO и NiO в состав катализаторов осуществляли методом пропитки носителей по влагоемкости растворами H2PdCl4 и Ni(NO3)2, соответственно. В образцы, содержащие Pd и Re одновременно, активные компоненты вводились последовательно. В качестве предшественника рения использовали раствор HReO4. После каждой процедуры пропитки образцы катализаторов сушили при 120°С и прокаливали при 550°С.

Химический состав образцов определяли методами атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) и атомно-эмиссионной спектроскопии с индукционно связанной плазмой (АЭС ИСП). Текстурные характеристики носителей и катализаторов исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота, фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА), структуру катализаторов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Кислотность носителей оценивали методом термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД NH3). Для исследования состояния Pd и Re в образцах применяли методы термопрограммируемого восстановления водородом (ТПВ H2), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО), ИК-спектроскопии.

Изучение каталитических свойств образцов в процессах превращения этилена проводили на проточной установке с неподвижным слоем катализатора при температурах 50-200°C, давлении 0,1 -2,0 МПа, массовой скорости подачи сырья (МСПС) 0,5-4,0 ч-1. Перед началом испытаний катализаторов образцы активировали в потоке сухого воздуха при 500°С в течение 1 ч. Анализ продуктов превращения этилена осуществляли методом газожидкостной хроматографии в режиме «online».

Для определения состава поверхностных отложений отработанный катализатор отмывали в ацетоне (ХЧ), состав полученного экстракта анализировали методом газовой хроматомасс-спектрометрии (ГХ-МС).

2 И3С^СИ2

К3,

И2С:СИ2

И2С^СИ3

+

II 2 СИ

И3С^ СИ3 + ИзС^СИ

Рис. 1. Схема превращения компонентов в процессе синтеза пропилена из этилена.

К1-К4 - константы равновесия

Третья глава посвящена теоретическому анализу процесса одностадийного превращения этилена в пропилен. Для расчета равновесных составов смеси «этилен-пропилен- бутены» при атмосферном давлении в интервале температур от 40 до 700°C применяли метод минимизации энергии Гиббса. В результате расчета было показано, что в низкотемпературной (до 200 °C) области в системе преобладают реакции димеризации этилена. Максимальный равновесный выход пропилена достигается при температуре 500-600°С, и составляет 53 мас. %. Как известно из литературы, данный температурный интервал используется

для получения пропилена крекингом бутенов. При этом процесс сопровождается значительным протеканием реакций переноса водорода и коксообразования [1].

Таким образом, низкотемпературное получение пропилена из этилена согласно схеме на рис. 1 возможно только в условиях неполного превращения этилена на стадии димеризации. При этом реакции изомеризации и метатезиса в этой системе должны протекать до состояния равновесия.

Расчет теоретического выхода пропилена для этого случая осуществляли следующим образом. Для учета глубины протекания медленной, но необратимой реакции димеризации этилена в бутен-1, которая является лимитирующей стадией процесса, было задано исходное соотношение этилена и бутена-1 в системе (в системе уравнений 2 задано в виде х). Считалось, что в системе реакции изомеризации бутена-1 в цис- и транс-бутены-2 (Kj, K2), метатезиса бутенов-2 с этиленом (K3) протекают до состояния равновесия. Продуктом побочной реакции метатезиса бутена-1 и бутенов-2 (K4) считался транс-пентен-2 как самый устойчивый в данных условиях изомер. Если выразить константы равновесия реакций, указанных на рис. 1 через химические переменные компонентов Xi (формула 1), где i=1 соответствует транс-бутену-2; i = 2 - цис-бутену-2, i = 3 - пропилену, i = 4 - транс-пентену- 2, тогда получим систему уравнений 2, решение которой позволяет найти равновесный выход пропилена при указанных допущениях. Константы равновесия Kj-K4 были рассчитаны по справочным данным [2].

На)-По(а)1

— і / м > (1)'

1 |v(a)|

где п(а) - равновесное количество моль вещества а, п0(а) - количество моль вещества а в реакционной смеси до начала реакции, v(a) - стехиометрический коэффициент, стоящий перед веществом а в уравнении реакции.

^ — К2 —

К\* —

2Л4—2Лі

2Л4 + 2Л2 +2Л1 —х 2Л3 — 2Л2

2Л4+2Л2 + 2Л1— х

Л4+4Л3Л4+4Л3 ( );

+ (—Я2 +х-1)Лз + (1-х)Л2 2А4 +4А3А4

2А4 + (2А2 — х)А4 — 2Аі А2 — 2А1 +хАі

где х - степень превращения этилена в реакции димеризации.

Расчет показал, что максимальный равновесный выход пропилена (60-61 мас. %) достигается при неполном превращении этилена - около 80% (рис. 2, 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 температурной области от 40 до 80°C (рис. 2, б). С точки зрения термодинамики этот температурный интервал следует считать оптимальным для процесса одностадийного получения пропилена из этилена.

Рис. 2. Результаты расчета по математической модели процесса: (а) - зависимость выхода продуктов (пропилен, бутены, пентен-2) от степени превращения этилена при 60°C; (б) - зависимость выхода пропилена при температуре процесса от 20 до 120°C.

Четвертая глава посвящена подбору носителя и активного компонента для димеризации этилена на основе данных о физико-химических и каталитических свойствах палладий- и никельсодержащих систем.

X,%

Содержание оксида металла, мас.%

Рис. 3. Зависимость степени превращения этилена (X, %) от химического состава катализаторов NiO/SiO2-Al2O3 (1) и

PdO/SiO2-Al2O3 (2)

Для выбора оптимального активного компонента катализаторов одностадийного получения пропилена из этилена, на котором протекает первая стадия процесса - димеризация этилена - были исследованы каталитические свойства NiO и PdO, нанесенных на традиционный носитель для катализаторов олигомеризации

(димеризации) - аморфный алюмосиликат [3]. Содержание NiO и PdO в образцах составляло 0,2 - 5,2 мас. %. Испытания образцов в процессе превращения этилена проводились при температуре 50°C, давлении 1,0 МПа и МСПС 0,5 ч-1.

В результате испытаний было показано (рис. 3), что степень превращения этилена на никельсодержащих катализаторах монотонно возрастает, достигая 51% для образца, содержащего 3,2 мас. % NiO. Дальнейшее повышение содержания никеля к

росту активности не приводит. Такой характер зависимости объясняется природой активных

• 2+

центров катализатора, которые представляют собой катионы Ni , образованные в ходе

ионного обмена на стадии пропитки. Введение количества никеля, превышающего обменную

• 2+

емкость носителя приводит к образованию частиц массивного NiO, катионы Ni которого не участвуют в активации этилена [4].

Для палладийсодержащих катализаторов при аналогичных условиях процесса зависимость степени превращения этилена от содержания оксида палладия имеет экстремальный характер с максимумом в 80% для образца с содержанием PdO 1,0 мас. %. Введение большего количества палладия приводит к снижению активности, что, по всей видимости, связано со снижением дисперсности PdO.

В продуктах превращения этилена на Ni- и Pd-содержащих катализаторах присутствуют преимущественно углеводороды с четным числом атомов углерода, причем селективность этих продуктов в значительной степени зависит от типа катализатора (рис. 4). Превращение этилена на носителе характеризуется низкой селективностью образования бутенов (менее 60 мас. %), общая селективность по продуктам C8+ составляет около 40 мас. %. Такой состав продуктов, вероятнее всего, обусловлен неоднородностью кислотных центров носителя, на которых протекает олигомеризация этилена.

S, %

(а)

S, %

Содержание NiO, мас.%

80 60 40 - 20 -

0

(б)

^ С4

■ С6 □ С8

■ С9+ \_W\_

ML.

Ik

0,2 0,5 1,0 3,0 5,0

Содержание PdO, мас.%

Рис. 4. Влияние состава катализаторов на селективность олигомеризации этилена: (а) - аморфный алюмосиликат и NiO/SiO2-Al2O3, (б) - PdO/SiO2-Al2O3. Столбцы -

экспериментальные данные; кривые - результаты теоретического расчета молекулярно-массового распределения продуктов реакции

При введении Ni или Pd в катализатор молекулярно-массовое распределение продуктов значительно меняется. Для всех металлсодержащих систем оно близко к распределению Шульца-Флори (на рис. 4 обозначено кривыми). Параметр распределения Шульца-Флори а практически не зависит от содержания нанесенного металла и составляет 0,15-0,17 для Ni-содержащих и 0,05-0,07 для Pd-содержащих катализаторов. Таким образом, при температуре реакции, близкой к оптимальной температуре процесса получения пропилена из этилена с точки зрения термодинамики, катализаторы на основе палладия являются более активными, чем никелевые катализаторы. Кроме того, палладийсодержащие катализаторы обеспечивают более высокую селективность процесса по бутенам. Исходя из этого, дальнейшим исследованиям подвергались только палладийсодержащие катализаторы с содержанием PdO 1,0 мас. %.

Образец Количество десорбированного NH3, ммоль/г в интервале температур, °C

200-300 300-600 200-600

Si 0,000 0,050 0,050

Z 0,040 0,080 0,120

A 0,143 0,229 0,372

ASA 0,155 0,248 0,403

BA 0,241 0,327 0,568

Для подбора оптимального носителя катализаторов одностадийного получения пропилена из этилена были исследованы каталитические и физико-химические свойства палладийсодержащих катализаторов на оксидных носителях с различной концентрацией кислотных свойств (табл. 2.). Кислотность носителей определяли методом ТПД аммиака. Как видно из таблицы общее количество кислотных центров SiO2 и ZrO2 не превышает 0,120 ммоль/г, то есть их можно охарактеризовать как материалы со слабой кислотностью. Кислотность у-Л120з выше - 0,372 ммоль/г, но меньше чем у аморфного алюмосиликата и боратсодержащего оксида алюминия (0,403 и 0,568 ммоль/г, соответственно). Для сульфатированных оксидов алюминия и циркония определение кислотности данным методом затруднительно, однако известно, что они являются сильными твердыми кислотами

Температура, °С

Температура,°С

[5].

Температура,°С

Рис. 5. ТПВ профили

палладийсодержащих катализаторов на основе различных носителей (а) - Si02, Zr02; (б) - Л1203, Si02-A1203, B203-A1203;

(в) - S042-/A1203, S042-/Zr02

Состояние палладия на носителях с различной кислотностью было исследовано методами РФЭС, ТПВ и ПЭМ. Как видно из кривых ТПВ (рис. 4), для носителей со слабой кислотностью (SiO2, ZrO2) характерно восстановление палладия в интервале температур от 30 до 100°C (максимумы при 63оС для ZrO2, а также при 58 и 96°С для SiO2). Количество поглощаемого водорода при этом соответствует 35-50% от нанесенного PdO, что указывает на присутствие в образцах значительного количества палладия в металлической форме.

Pd3d

(а)

Pd3d

(б)

(в)

Pd3d

Энергия связи, эВ

Энергия связи, эВ

Энергия связи, эВ

Рис.6. РФЭС спектры палладийсодержащих катализаторов на основе различных носителей:

(аи) - SiO2, ZrO2; (б) - АІ2О3, B2O3-AI2O3, SІO2-A12Oз, (в) - SO^УЛЬОз, SO427ZrO

Эти данные подтверждаются результатами РФЭС-спектроскопии (рис. 6, а).

Разложение спектров линии Pd3d для этих образцов показывает, что палладий на их поверхности находится преимущественно в металлическом состоянии (Есв 335,2 - 335,5 эВ). Доля этой формы в образце на основе оксида циркония составляет 100%, а в образце на основе оксида кремния -74%. Аналогичный вывод можно сделать из результатов ПЭМ (рис. 7, а). На приведенных микрофотографиях видны преимущественно металлические частицы палладия (величина межплоскостных расстояний 2,25-2,28 А) округлой формы размером 2-8 нм.

По сравнению с катализаторами из предыдущей группы, для образцов на основе y-Al2O3, аморфного алюмосиликата и B2O3-Al2O3 характерны большие значения количества водорода, поглощаемого при восстановлении палладия: 57, 65 и 100%, соответственно. Восстановление палладия на этих образцах происходит в области более высоких температур. Для образца Pd/ASA наблюдается пик восстановления с максимумом при 83 °С и плечом при 67°С, что указывает на неоднородность окисленных форм палладия. Для катализаторов на алюмооксидном носителе и B2O3-Al2O3 характерны пики с максимумами при 87 и 103°С соответственно, при этом пик боратсодержащего образца менее симметричен. По результатам РФЭС в данной группе образцов присутствует как металлическая Pd0, так и

2+ 0 заряженная Pd форма палладия (рис. 6, б). Доля Pd , вычисленная по результатам

разложения спектров, составляет 63, 46 и 28% для Pd/A, Pd/ASA и Pd/BA, соответственно.

Частицы палладия, зафиксированные на электронных микрофотографиях данных образцов,

имеют малый размер (2-4 нм), для них характерно равномерное распределение по

поверхности носителя.

(а) (б) (в)

Рис. 7. Снимки ПЭМ палладийсодержащих образцов на основе различных носителей: (а) - SiO2, ZrO2; (б) - Al2O3, B2O3-Al2O3, SiO2-Al2O3; (в) - SO42-/Al2O3, SO42-/ZrO2

На ТПВ профилях сульфатированных образцов (Pd/SA и Pd/SZ) в области температур до 100°С присутствуют пики малой интенсивности, что указывает на низкую долю палладия, присутствующего в образцах в виде PdO. Поскольку в области более высоких температур на сульфатсодержащих образцах происходит восстановление сульфат-анионов, идентификация трудновосстанавливаемых форм палладия в них затруднительна. Однако по данным РФЭС в

образце на основе сульфатированного оксида циркония идентифицирована лишь ионная

2+

форма палладия (Pd ). В образце Pd/SA доля этой формы также довольно высока и составляет около 50%. Эти данные хорошо соотносятся с результатами ПЭМ. Так на микрофотографиях Pd/SZ частиц Pd или PdO не зафиксировано, вероятнее всего вследствие их высокой дисперсности. На поверхности SA присутствуют как мелкие контрастные пятна размером менее 1 нм (вероятно PdO), а также крупные агломераты (до 12 нм), в которых идентифицируются как металлическая (2,26-2,28 А), так и оксидная кристаллические решетки палладия (2,16 А). Таким образом, состояние палладия в исследуемых

катализаторах зависит от кислотности носителя. Использование носителей с высокой кислотностью позволяет увеличить степень взаимодействия «металл-носитель»,

следовательно, долю катионных форм палладия в образцах, которые являются активными в реакциях олигомеризации этилена.

S, %

Превращения этилена в присутствии катализаторов, содержащих 1 мас. % PdO и нанесенного на носители различной кислотности, проводили при температуре 100°C, давлении 1,0 МПа, МСПС 0,5 ч-1. Поскольку количественное сравнение кислотности исследуемых носителей затруднено, в качестве показателя кислотности была принята глубина протекания кислотно-контролируемой реакции позиционной изомеризации бутена- 1, выраженная как соотношение выходов бутенов-2 и бутена-1 (Y бутены-2^ бутен-1).

Х, %

ИС4 ПС6 ПС8

Y /Y

бутены-2 бутен-1

Рис. 8. Зависимость степени превращения этилена (X, %) от соотношения бутенов в продуктах реаКДИИ ^бутены^бутенл)

80 -

60 -

40 -

20 -

О\*.

Pd/SZ

Pd/SA

Pd/BA

Рис. 9. Селективность (S, %)

образования продуктов C4-C9+ (данные после 1 часа реакции)

L

Pd/ASA

ІС9+

0

Как

видно из рис. 8, степень превращения этилена на катализаторах на основе силикагеля, а также оксидов циркония и алюминия, не превышает 5%. Эти же образцы характеризуются низкой интенсивностью изомеризации бутенов. Соотношение YбyГены-2/YбyГен-1 на них

не превышает 8. Для образцов на основе боратсодержащего оксида алюминия, аморфного алюмосиликата, а также сульфатированных оксидов алюминия и циркония Y^^i^/Y^^ превышает 12, что близко к равновесному соотношению при температуре процесса (12,3). Эти образцы имеют высокую активность в реакции олигомеризации, причем наибольшую степень превращения обеспечивает Pd/SZ, имеющий, по данным РФЭС, максимальную долю заряженных форм палладия.

Влияние кислотности носителя на состав продуктов олигомеризации этилена палладийсодержащих катализаторов незначительно. Минимальной селективностью по бутенам - 76% - обладает образец на основе аморфного алюмосиликата; максимальная - 85% - для катализатора на сульфатированном оксиде циркония. Для селективности по продуктам С9+ наблюдается обратная зависимость, на катализаторе Pd/SZ углеводородов С9+ в продуктах не обнаружено. Вероятнее всего, это связано с наличием Бренстедовских

кислотных центров у носителей, содержащих оксид алюминия [6], на которых протекают процессы олигомеризации бутенов, и более высокомолекулярных алкенов.

Таким образом, использование сульфатированного диоксида циркония в качестве носителя обеспечивает наибольшую активность палладия в реакции олигомеризации этилена, а также наибольшую селективность процесса по бутенам, поэтому для дальнейшей оптимизации состава катализатора одностадийного получения пропилена из этилена был выбран именно носитель на основе SZ.

В пятой главе представлены результаты исследования влияния химического состава

2 2 на физико-химические свойства систем PdO-Re2O7/SO4 -/ZrO2 и PdO-Re2O7/SO4 7ZrO2-Al2O3

и их каталитическую активность в процессе одностадийного получения пропилена из

этилена.

С целью подбора оптимального содержания оксида рения в составе катализатора PdO- Re2O7/SO4 -/ZrO2 были синтезированы образцы, в которые вводилось 2,0, 5,0 и 10,0 мас. % Re2O7. Содержание PdO было постоянным и равным 1,0 мас. %.

Таблица 3 - Химический состав катализаторов PdO-Re2O7/SO4 -/ZrO2

Образец Номинальное содержание Re2O7, мас.% Фактическое содержание, мас. %

PdO Re2O7 2¬

4

О

S

PdRe-2 2,0 1,1±0,1 1,9±0,1 5,6±0,1

PdRe-5 5,0 1,0±0,1 3,6±0,1 5,7±0,1

PdRe-10 10,0 1,1±0,1 4,1±0,1 4,5±0,2

По результатам анализа химического состава образцов методом ААС (табл. 3) было установлено, что фактическое содержание рения в них существенно меньше расчетного, причем эта разница увеличивается с ростом содержания рения в образцах. Это объясняется возгонкой летучего оксида рения с поверхности кислотного носителя в ходе термической обработки катализатора [7].

Таблица 4 - Состав продуктов и величина степени превращения этилена (40 и 80 °C;0,1 МПа;

МСПС 0,5 ч-1; данные после 1 ч процесса)

Образец Температура,

°C Х, % Селективность, мас. %

пропилен бутен-1 да-бутен-2 ц-бутен-2 C5= C6= C7= C8= C9+

PdRe-2 40 48,9 50,4 4,6 21,8 10,4 3,4 1,0 1,5 3,7 3,3

80 62,6 44,6 4,9 19,4 13,8 6,2 2,1 1,6 3,5 4,0

PdRe-5 40 52,0 54,9 3,9 16,3 12,6 3,0 0,9 1,7 3,9 2,7

80 56,3 44,9 4,1 20,8 12,8 5,8 2,1 1,3 3,7 4,5

PdRe-10 40 57,4 44,7 3,6 23,7 16,1 4,8 1,3 1,2 3,6 1,0

80 58,3 46,9 4,7 19,2 11,8 5,0 2,3 1,9 3,7 4,6

Испытания полученных образцов показали (табл. 5), что основным продуктом превращения этилена на них является пропилен. Селективность процесса по этому продукту

в исследуемом диапазоне условий процесса продукту составляет 45-55% при степени превращения этилена 49-63%, причем 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. Исходя из равновесия реакций метатезиса этилена и бутенов-2 (рис. 2), наблюдаемое соотношение пропилен/бутены в продуктовой смеси несколько ниже рассчитанного. Это связано с протеканием в системе побочных реакций олигомеризации с образованием в качестве продуктов углеводородов С5+, доля которых достигает 18 мас. %. 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 количеством атомов углерода (табл.5).

2 /

Активность и селективность катализатора PdO-Re2O7/SO4 -ZrO2 сильно меняется во времени (рис. 10). 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 в данной системе дезактивации подвергаются центры, на которых протекают реакции метатезиса, что может быть связано с восстановлением оксидов рения, которые слабо закрепляются на носителях с высокой кислотностью [7].

Рис. 10. Зависимости степени превращения этилена (а), выходов пропилена и бутенов (б) от продолжительности работы катализатора PdRe-2 (0,1 МПа; 60°C, МСПС 0,5 ч-1).

X, % а)

80 -

60 - \

20 -

0 Н 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1

0 1 2 3 4 5

Время, ч ч

40 - \

Для стабилизации активных форм рения в катализаторе в состав носителя был введен оксид алюминия. Известно, что нанесение рения на алюмооксидную поверхность приводит к замещению поверхностных гидроксильных групп Al2O3 и прочному химическому связыванию анионов ReO4- c поверхностью носителя [8]. Химический состав серии катализаторов PdO-Re2O7/SO4 -/ZrO2-Al2O3 с содержанием Al2O3 20-80 мас. %, а также их текстурные характеристики представлены в табл. 5. Как следует их приведенных данных, 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 м2/г. Возрастание удельной поверхности для данных образцов наблюдается вплоть до содержания Al2O3 в носителе 60 мас. %. Из сопоставления фактической доли рения в образцах (табл. 5) с расчетной, которая составляла 2,0 мас. % видно, что присутствие оксида

алюминия в составе носителя значительно снижает эффект возгонки рения при прокаливании катализатора. Доля удаляемого при прокалке рения для образца, содержащего 20% Al2O3 не превышает 15%, при 40% Al2O3 - 2%, а при больших содержаниях не отличается от расчетной. При сравнении данных таблиц 3 и 5 видно, что введение оксида алюминия в состав носителя SO4 -/ZrO2-Al2O3способствует закреплению рения на его поверхности, что связано с особенностями взаимодействия частиц ReO4- с поверхностью, в состав которой входит оксид алюминия.

о

Таблица 5 - Химический состав катализаторов PdO-Re2O7/SO4 -/ZrO2-Al2O3

Образец Содержание, мас.% Текстурные характеристики

PdO Re2O7 Al2O3 2¬

4

О

S S

уд,

2

г- 3 -1 Vпор, см г ^^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

о

Испытания катализаторов PdO-Re2O7/SO4 -/ZrO2-Al2O3 с различным содержанием оксида алюминия в носителе показали, что введение 20-40 мас. % Al2O3 в носитель приводит

На электронной микрофотографии образца PdO-Re2O7/SO4 -/ZrO2-Al2O3 с содержанием Al2O3 в носителе 40 мас. % отчетливо видны частицы ZrO2 и Al2O3 (Рис. 11). 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 поверхностное взаимодействие ReO4- с оксидом алюминия.

Рис. 11. ПЭМ снимки катализатора PdRe/SZA-40. Стрелками указаны металлсодержащие частицы

к существенному росту активности катализаторов по сравнению с PdO-Re2O7/SO42-/ZrO2 (рис. 12). При этом алюминийсодержащие образцы обладают более высокой селективностью по пропилену - соотношение экспериментального и расчетного выходов пропилена Y/Yp^ при времени работы 1 час для них составляет 0,78 - 0,89 тогда как для PdO-Re2O7/SO4 -/ZrO2 этот показатель не превышает 0,63 даже при степени превращения этилена 36%.

По данным рис. 13, зависимость выхода пропилена на образцах PdO-Re2O7/SO4 -/ZrO2- Al2O3 от времени процесса 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 PdO-Re2O7/SO4 -/ZrO2 в первые два часа снижается с 48 до 18 мас. %, а в последующие - до 8 мас. %.

Y, мас. %

Время, ч

Рис. 13. Зависимость выхода пропилена от продолжительности работы катализаторов с содержанием Al2O3 от 0 до 40 мас. %

Таким образом, установлено, что оптимальное содержание оксида алюминия в носителе SO4 -/ZrO2-Al2O3 для Pd-, Re-содержащего катализатора одностадийного получения пропилена из этилена должно составлять 40 мас. %. Такой катализатор не только имеет более высокую активность по сравнению с PdO-Re2O7/SO4 -/ZrO2, но и более стабилен за счет химического связывания активных форм рения с поверхностью оксида алюминия.

Y, мас. %

Рис. 12. Зависимость степени превращения этилена и выходов пропилена и бутенов-2. Точки - экспериментальные данные, линии - результаты расчета (данные после 1 часа процесса)

На заключительном этапе работы была проведена оценка регенерируемости катализаторов PdO-Re2O7/SO4 -/ZrO2-Al2O3, а также исследование состава тяжелых углеводородов, сорбирующихся на поверхности катализатора в процессе его работы. В ходе ресурсных испытаний образца с содержанием 40 мас. % Al2O3, было показано (рис. 14), что в первом цикле работы катализатора в течение 24 ч процесса происходит снижение степени превращения этилена от 81 до 55%, выход пропилена при этом снижается с 63 до 32 мас. %. Снижение выхода продуктов C5+ с одновременным ростом выхода бутенов во времени указывает на дезактивацию кислотных центров, на которых протекают нежелательные процессы вторичной олигомеризации бутенов и, возможно, пропилена. При этом кислотные центры дезактивируются существенно быстрее центров олигомеризации этилена. Селективность процесса с течением времени несколько возрастает, что указывает на то, что

17

дезактивация центров метатезиса в данных катализаторах протекает медленнее, по сравнению с катализаторами Pd0-Re207/S04 -/Zr02, для которых характерно быстрое падение селективности процесса вследствие дезактивации центров метатезиса.

Y, %

б)

Время, ч

X, %

а)

Время, ч

Y, %

в)

Рис. 14. Зависимости степени превращения этилена (а), выходов пропилена, бутенов (б) и углеводородов C5+ (в) от продолжительности работы катализатора PdRe/SZA-40 и числа циклов реакция-регенерация (0,1 МПа; 60°C, МСПС 0,5 ч-1).

Время, ч

После окислительной регенерации (2 ч при 550°C в потоке сухого воздуха) активность катализаторов восстанавливается не полностью, однако, судя по снижению выхода побочных продуктов необратимой дезактивации подвергаются в основном кислотные центры, что приводит к росту селективности процесса на регенерированном катализаторе по сравнению со свежим. Таким образом, катализатор, содержащий 40% A1203 в носителе, обеспечивает стабильный выход пропилена, несмотря на снижение активности образцов.

Анализ экстрактов поверхностных отложений отработанного катализатора методом газовой хромато-масс-спектрометрии показал присутствие углеводородов с числом атомов углерода от 12 до 14, среди которых основными компонентами являются ди- и тримеры бутенов-2. Образование продуктов с числом атомов углерода, не кратным четырем, вероятнее всего связано с протеканием реакций метатезиса. Таким образом, основной

о

причиной дезактивации катализатора Pd0-Re207/S04 -/Zr02-A1203 в процессе одностадийного получения пропилена из этилена является накопление на его поверхности продуктов олигомеров С8+.

ВЫВОДЫ

1. Разработана модель процесса одностадийного получения пропилена из этилена. Показано, что получение пропилена в данном процессе возможно только в случае, если его лимитирующей стадией является димеризация этилена. Установлено, что наибольший теоретический выход пропилена в процессе может достигаться в температурном интервале 40-80°С и должен составлять 60-61 мас. % при степени превращении этилена до 80%.

2. Установлено, что наибольшей активностью в димеризации этилена обладают Pd- содержащие катализаторы. Показано, что катализатор, содержащий 1 мас. % PdO, при температуре 50°C обеспечивает степень превращения этилена 82% при селективности образования бутенов более 75%. В связи с этим, PdO был выбран в качестве компонента, обеспечивающего протекание димеризации этилена в общей схеме одностадийного получения пропилена из этилена в присутствии полифункционального катализатора одностадийного получения пропилена из этилена.

3. Показано, что использование SO42-/ZrO2 в качестве носителя полифункционального

катализатора одностадийного получения пропилена из этилена обеспечивает не только

2+

формирование катионной формы палладия Pd - активных центров димеризации этилена, но и обеспечивает протекание позиционной изомеризации бутена-1 в бутены-2 с селективностью более 80%.

4. Показано, что система PdO-Re2O7/SO42-/ZrO2, содержащая 1 мас. % PdO и 2 мас. % Re2O7, является эффективным катализатором одностадийного получения пропилена из этилена, обеспечивая степень превращения этилена 69% и селективность образования пропилена 65 мас. %. По данным об изменении состава продуктов во времени установлено, что селективность катализатора PdO-Re2O7/SO42-/ZrO2 образования пропилена снижается в результате дезактивации ренийсодержащих активных центров.

5. Установлено, что добавление в состав носителя катализатора PdO-Re2O7/SO42-/ZrO2 40 мас. % Al2O3 обеспечивает увеличение стабильности каталитических свойств системы за счет адсорбционного взаимодействия анионов ReO4- с поверхностью оксида алюминия. Катализатор PdO-Re2O7/SO42-/ZrO2-Al2O3 может обеспечивать степень превращения этилена 80% при селективности образования пропилена 81%. Данные показатели близки к максимальным теоретически возможным значениям, полученным в результате расчета по модели процесса. Показана возможность окислительной регенерации катализатора одностадийного получения пропилена из этилена PdO-Re2O7/SO4 -/ZrO2-Al2O3.

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

Основные результаты диссертации представлены в следующих публикациях:

1. Сайфулина Л.Ф., Булучевский Е.А., Лавренов А.В., Буяльская К.С., Тренихин М.В. Превращения этилена в смеси с метаном на катализаторе PdO/SO4 --ZrO2 // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. - 2012. - Т. 5. - № 4. - С. 352-360.

2. Сайфулина Л.Ф., Булучевский Е.А., Лавренов А.В. Одностадийное получение пропилена из этилена на катализаторе PdO-Re2O7/SO4 -/ZrO2 // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. - 2014. - Т. 7. - № 4. - С. 527-536.

3. Булучевский Е.А., Лавренов А.В., Сайфулина Л.Ф. Одностадийное получение пропилена из этилена на катализаторе NiO-Re2O7/B2O3-Al2O3. Термодинамический анализ и кинетическая модель процесса // Химия в интересах устойчивого развития. - 2014. - Т. 22. - С. 561-567.

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

5. SayfulinaLuiza F., BuluchevskiyEygeny A., Lavrenov Alexander V., Gulyaeva Tatyana

I., Trenikhin Michael D., Protasova Olga V., GerasimovEugeny Yu., Gulyaev Roman V., Drozdov Vladimir A. Direct Synthesis of Propylene from Ethylene over Palladium Containing Catalysts: Influence of the Support Nature // Adv. Mater. Res.. - 2014. - Vol. 1085 (2015). - P. 17-22.

6. С1 2594888 RU. Катализатор, способ его получения и способ одностадийного синтеза пропилена из этилена / Булучевский Е.А., Лавренов А.В., Сайфулина Л.Ф. (Институт проблем переработки углеводородов СО РАН). - № 2015131217/04; Заявл. 27.07.2015. - Опубл. 20.08.2016.

7. Сайфулина Л.Ф., Булучевский Е.А., Гуляева Т.И., Арбузов А.Б, Леонтьева Н.Н., Лавренов А.В., Дроздов В.А. Олигомеризация этилена на катализаторе Pd-PdO/SO4 --ZrO2 // Материалы I Российского конгресса по катализу «РОСКАТАЛИЗ». - Москва, 2011. - Т. 1, -

С. 289.

8. Sayfulina L. F., Buluchevskiy E. A., Lavrenov A. V., Gulyaeva T. I, Leonteva N. N., Trenikhin M. V., Protasova O. V., Gerasimov E. Uy., Buyalskaya K. S., Gulyaev R. V., Drozdov V. A. Ethylene dimerization on Pd-supported catalysts // Book of abstracts of the 11th European Congress on Catalysis - EuropaCat-XI. - Lyon, France, 2013. - P. 1-T5-241.

9. Сайфулина Л.Ф., Булучевский Е.А., Лавренов А.В. Разработка Pd, Re-содержащего катализатора на основе сульфатированного диоксида циркония для процесса одностадийного синтеза пропилена из этилена // Материалы 6-й Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием «Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности». - Бийск, 2013. - С. 195.

10. Сайфулина Л.Ф., Булучевский Е.А., Лавренов А.В. Изучение кинетики одностадийного синтеза пропилена из этилена на катализаторе PdO-Re2O7/SO4 --ZrO2// Труды IV Всероссийской научной молодежной школы-конференции «Химия под знаком Сигма: исследования, инновации, технологии». - Омск, 2014. - C. 204.

11. Сайфулина Л.Ф., Булучевский Е.А., Лавренов А.В. Исследование процесса димеризации этилена на нанесенных Pd- и Ni-содержащих катализаторах // Материалы II Российского конгресса по катализу «РОСКАТАЛИЗ». - Самара, 2014. - С. 142.

12. Lavrenov A., Sayfulina L., Buluchevskiy E. Direct Conversion of Ethylene to Propylene: Strategy of Catalyst Preparation // Book of abstracts of the 12th European Congress on Catalysis - EuropaCat-XII. - Kazan, Russia, 2015. P. 437-438.

13. Булучевский Е.А., Сайфулина Л.Ф., Лавренов А.В. Система PdO-Re2O7/SO4 -/ZrO2 как катализатор одностадийного синтеза пропилена из этилена // Материалы IX Международной конференции «Химия нефти и газа». - Томск.- 2015, С. 521.

14. Сайфулина Л.Ф., Булучевский Е.А., Лавренов А.В. Система PdO-Re2O7/SO4 -/ZrO2-Al2O3 как катализатор одностадийного синтеза пропилена из этилена: влияние добавления Al2O3 на каталитические свойства и стабильность работы катализатора //

Труды V Всероссийской научной молодежной школы-конференции «Химия под знаком Сигма: исследования, инновации, технологии». - Омск, 2016. - C. 134-135.

15. Sayfulina L. F., Buluchevskiy E. A., Lavrenov A. V. Bimetallic Catalysts for Direct Conversion of Ethylene to Propylene: From the Idea to the Real Catalyst // Book of Abstract of the IV German-Russian Seminar on Catalysis: Bridging the Gap between Model and Real Catalysis. - KlosterBanz, Bad Staffelstein, Germany, - 2016, P. 52.

Список цитируемой литературы

1. Pat. 5043522 (US).Production of olefins from a mixture of Cu+ olefins and paraffins / Leyshon

D. W., Cozzone G. E. (Arco Chemical Technology, Inc.). - № US 07/500,172; заявл.27.03.1990. - опубл. 27.08.1991.

2. Жоров, Ю.М. Термодинамика химических процессов. / Ю. М. Жоров // М.: Химия. - 1985.

- 464 с.

3. Liu, F., Studies on catalytic conversion of ethylene / F. Liu, C. Li, X. Ding, X. You // J. of Nat. GasChem. - 2007. - V. 16. - № 3. - P. 301-307.

4. Карпова, Т.Р., Влияние химического состава и метода приготовления на физико-химические свойства системы NiO/B2O3-Al2O3 и ее каталитическую активность в процессе олигомеризации этилена / Т.Р. Карпова, А.В. Лавренов, Е.А. Булучевский, Т.И. Гуляева, К.С. Буяльская, А.В. Шилова, Н.Н. Леонтьева, А.Б. Арбузов, В.А. Дроздов // Катализ в промышленности. - 2014. - № 1. - С. 25-32.

5. Кустов, Л. М., Твердыесуперкислоты на основе оксида циркония: природа активных центров и изомеризация алканов / Л. М. Кустов, А. В. Иванов // Российский химический журнал. - 2000. - Т. XLIV. - №1. - С. 21-52.

6. Yaoand, H.C., Surface Interactions in the System Re2O7/Al2O3 / H.C. Yaoand, M. Shelef // J. of Catal. - 1976, - V. 44. - P. 392-403.

7. Phongsawat, W., Role of support nature (y-Al2O3 and SiO2-Al2O3) on the performances of rhenium oxide catalysts in the metathesis of ethylene and 2-pentene / W. Phongsawat, B. Netiworaruksa, K. Suriye, S. Dokjampa, P. Praserthdam, J. Panpranot // J. Nat. Gas Chem., - 2012,

- V. 21.- P. 158-164.

8. Lwin, S., Surface ReOx Sites on Al2O3 and Their Molecular Structure-Reactivity Relationships for Olefin Metathesis / S. Lwin, Ch. Keturakis, J. Handzlik, Ph. Sautet, Yu. Li, A. I. Frenkel, I. E. Wachs // ACS Catal. - 2015, - V. 5, - P. 1432-1444.