

На правах рукописи



Алтынкович Евгений Олегович

**ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ
УГЛЕВОДОРОДОВ C₄ В ЭТИЛЕН И ПРОПИЛЕН С РЕГУЛИРУЕМОЙ
АКТИВНОСТЬЮ В РЕАКЦИЯХ ПЕРЕНОСА ВОДОРОДА**

2.6.12 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Омск – 2022

Работа выполнена в Центре новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения российской академии наук» (Омский филиал)

Научный руководитель: **Потапенко Олег Валерьевич**
кандидат химических наук

Официальные оппоненты: **Ламберов Александр Адольфович**
доктор технических наук, профессор, Химический институт им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», главный научный сотрудник лаборатории сорбционных и каталитических процессов отдела физической химии, заместитель директора по связям с промышленностью и коммерциализации

Дементьев Константин Игоревич
кандидат химических наук, ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, заведующий сектором №6 «Химии и технологии каталитического крекинга»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Защита состоится 13 декабря 2022 г. в 10:00 на заседании диссертационного совета 24.1.228.04, созданного 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 (e-mail: dissovet@icct.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии и химической технологии СО РАН, <http://www.icct.ru>.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.228.04,
доктор химических наук



Бурмакина Галина Вениаминовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Этилен и пропилен, а также бензол, толуол и ксилолы являются одними из основных мономеров для получения широкого ассортимента продуктов нефтехимии. В последние десятилетия сохраняется устойчивая тенденция роста мирового спроса на легкие олефины и ароматические углеводороды, который опережает темп их производства. По прогнозам спрос на продукцию нефтехимии будет ежегодно увеличиваться на 4,0-4,3 %. Аналитический центр при правительстве РФ ожидает увеличение спроса на легкие олефины и ароматические углеводороды на 40 % к 2030 г., а к 2050 г. на 60-65 %.

Мощностей традиционных процессов получения этилена и пропилена (каталитический крекинг, пиролиз) недостаточно для удовлетворения растущего спроса. Ароматические углеводороды бензол-толуол-ксилольной фракции получают, преимущественно, в процессе каталитического риформинга. Однако, жесткие требования к сырью по содержанию примесей и использование дорогостоящих платиновых катализаторов являются сдерживающими факторами для наращивания мощностей установок риформинга. В связи с этим, для увеличения производства продуктов нефтехимии необходимо развивать альтернативные способы их получения. Одним из таких процессов может выступать превращение углеводородов C_4 на цеолитсодержащих катализаторах. Процесс проводится в неподвижном слое катализатора при температурах 400-600 °С и давлении 0,1-0,5 МПа. Превращение бутан-бутиленовой фракции также отличается гибкостью по составу сырья, что позволяет широко интегрировать процесс на нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятиях/

Наибольшее распространение в качестве активного компонента катализаторов получения легких олефинов и ароматических углеводородов из фракций C_4 получил цеолит ZSM-5. Для увеличения выхода целевых продуктов цеолит ZSM-5 часто модифицируют различными способами (деалюминирование, щелочная обработка) и элементами (фосфор, щелочные металлы, лантан, железо и др).

Один из способов повышения селективности катализатора по легким олефинам или ароматическим углеводородам является изменение активности цеолита ZSM-5 в реакциях переноса водорода – бимолекулярных реакциях перераспределения водорода между карбений-ионом, образуемым при взаимодействии олефина и кислотного центра Бренстеда, и молекулой углеводорода с образованием парафина и арена.

Цель работы: установление влияния модифицирования цеолитного катализатора соединениями фосфора и гидроксидом натрия на активность в реакциях переноса водорода и разработка цеолитсодержащих катализаторов превращения бутан-бутиленовой фракции, обеспечивающих высокую активность и селективность образования олефинов C_2 , C_3 .

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

– Определение физико-химических свойств модифицированных цеолитов ZSM-5 (координация атомов алюминия и кремния в решетке, кислотные и текстурные характеристики цеолита);

– Установление влияния химического модифицирования цеолитов ZSM-5 на их активность в реакциях переноса водорода при превращении модельного сырья – алифатических спиртов;

– Определение компонентного состава катализатора превращения бутан-бутиленовой фракции, обеспечивающего наибольший выход этилена и пропилена.

Научная новизна. Впервые установлено, что щелочная обработка цеолита ZSM-5 приводит к повышению его активности в реакциях переноса водорода, а модифицирование соединениями фосфора снижает его активность в этих реакциях. Обработка цеолита P-ZSM-5 в среде водяного пара (760 °С, 100% H₂O пар, 5 ч) не приводит к изменению его текстурных характеристик.

Подобраны оптимальный состав катализатора превращения бутан-бутиленовой фракции – матрица на основе бентонитовой глины и оксида алюминия, цеолит ZSM-5 с модулем 80 и содержанием фосфора 4 % мас., и условия процесса – температура 590 °С и массовой скорости подачи сырья = 2,5 ч⁻¹ позволяющие получить высокий выход олефинов C₂,C₃ 38,4 % мас.

Практическая значимость. Катализатор на основе цеолита ZSM-5, модифицированного соединениями фосфора, перспективен для использования в процессе каталитического крекинга легкого углеводородного сырья с целью повышения выхода легких олефинов. Катализатор на основе цеолита ZSM-5, обработанный щелочью, имеет перспективу использования в качестве добавки к катализаторам крекинга, позволяющей повысить выход толуол-ксилольной фракции. Результаты исследования защищены патентом РФ (2688662 РФ).

Основные положения, выносимые на защиту:

– Физико-химические свойства цеолитов ZSM-5, модифицированных соединениями фосфора и гидроксидом натрия;

– Влияние физико-химических свойств модифицированных цеолитов ZSM-5 на их активность в реакциях переноса водорода при превращении модельного сырья – алифатических спиртов;

– Компонентный состав катализатора превращения бутан-бутиленовой фракции, обеспечивающего наибольший выход этилена и пропилена.

Апробация работы. Основные результаты работы были доложены на V Всероссийской научной молодёжной школе-конференции «Химия под знаком «Сигма» исследования, инновации, технологии» (Омск, 2016); V Всероссийской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (Звенигород, 2016); Юбилейной научной конференции «XXI век: Химия в жизнь» (Омск, 2019); VIII Всероссийской научно-

технической конференции «Россия молодая: передовые технологии – в промышленность» (Омск, 2019); XL Региональной студенческой научно-практической конференция «Молодежь третьего тысячелетия» (Омск, 2016); XXXIX Региональной студенческой научно-практической конференции «Молодёжь третьего тысячелетия» (Омск, 2015); XV научно-техническая конференция АО «Газпромнефть-ОНПЗ» (Омск, 2018); XVIII научно-техническая конференция АО «Газпромнефть-ОНПЗ» (Омск, 2021).

Личный вклад автора. Автор принимал участие в постановке цели и задач исследования, самостоятельно осуществлял модифицирование цеолитов и синтез катализаторов, участвовал в обработке и интерпретации результатов физико-химических исследований, непосредственно проводил изучение каталитических свойств катализаторов.

Публикации. По результатам исследования опубликовано 6 статей в рецензируемых журналах, 8 тезисов докладов в сборниках трудов научных конференций, 1 патент РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертация включает введение, 4 главы, заключение, выводы, список литературы. Объем работы составляет 137 страниц, включая 40 рисунков и 23 таблицы. Список цитируемой литературы включает 159 наименований.

Работа выполнялась согласно планам НИР (госзадание) ЦНХТ ИК СО РАН проекты V.46.2.4, АААА-А21-121011890074-4, ФЦП – соглашение № 05.607.21.0309 (№05-15-2019-1854).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснованы актуальность, новизна и практическая значимость работы.

В **первой главе** произведен обзор научной литературы, касающейся основных и альтернативных процессов получения легких олефинов и ароматических углеводородов, из алифатических спиртов и углеводородных фракций C_4 , в том числе из бутан-бутиленовой фракции. Приведены возможные механизмы превращения низкомолекулярных алифатических спиртов, бутанов и бутенов на цеолитсодержащих катализаторах. Рассмотрена возможность применения ряда цеолитов (ZSM-5, Y, морденит, феррьерит) для превращения легких углеводородных фракций (пропан-бутановой фракции, бутан-бутиленовой фракции), а также особенность их структуры, оказывающая влияние на распределение получаемых продуктов. Уделено внимание модифицированию цеолитов различными элементами (P, K, Ba, Sr, Mg, Ca, Fe, Cr, редкоземельные элементы) для изменения их физико-химических и каталитических свойств.

Во **второй главе** описаны способы модифицирования цеолитов для изменения их селективности в образовании легких олефинов и ароматических углеводородов бензол-толуол-ксилольной фракции; методика приготовления образцов катализаторов; исследования физико-химических свойств разработанных цеолитов и катализаторов; методика проведения каталитических испытаний и анализа получаемых продуктов.

Модифицирование цеолита ZSM-5 соединениями фосфора. Получение цеолита, модифицированного соединениями фосфора, осуществляли методом пропитки цеолита H-ZSM-5 раствором гидрофосфата аммония $((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4)$. Далее от цеолита отделяли маточный раствор и проводили промывку дистиллированной водой. Полученный цеолит сушили на воздухе при комнатной температуре, в сушильном шкафу при 100 °С в течение 10 часов и прокаливали в муфельной печи при 600 °С в течение 5 часов. В таблице 1 представлены образцы цеолитов, модифицированных соединениями фосфора, на основе которых были приготовлены катализаторы (50 % мас. цеолита, 25 % мас. бентонитовой глины, 25 % мас. оксида алюминия).

Таблица 1 – Образцы цеолитов ZSM-5, модифицированных соединениями фосфора

Образец	Модуль цеолита	Содержание фосфора, % мас.
1 серия – варьирование содержания фосфора		
ZP-30-3	M=30	2,8
ZP-30-4	M=30	4,1
ZP-30-7	M=30	7,0
ZP-30-8	M=30	8,0
2 серия – варьирование модуля цеолита		
Z-30-0	M=30	0
Z-80-0	M=80	0
Z-300-0	M=300	0
ZP-30-4	M=30	4,1
ZP-80-4	M=80	4,3
ZP-300-4	M=300	4,1

Щелочная обработка цеолита. Для щелочной обработки использовали цеолит H-ZSM-5 с модулем 30. В коническую колбу к навеске исходного цеолита приливали нагретый до 60 °С 0,2 н раствор щелочи (NaOH). Для изменения степени обработки цеолита щелочью (увеличения мольного отношения гидроксида натрия к оксиду кремния цеолита, $\text{NaOH} : \text{SiO}_2$) варьировали объем приливаемой щелочи к цеолиту. Обработка длилась в течение 2 часов при температуре 60 °С. После обработки отфильтровывали маточный раствор и промывали дистиллированной водой (60 °С) на вакуум-фильтре. Далее проводили серию ионных обменов с нитратом аммония. Полученный цеолит сушили на воздухе при комнатной температуре, в сушильном шкафу при 100 °С в течение 10 часов и прокаливали в муфельной печи при 600 °С в течение 5 часов. Было получено 3 образца цеолита с мольным отношением $\text{NaOH} : \text{SiO}_2 = 0,21; 0,82; 1,85$. В таблице 2 представлены образцы цеолитов, прошедших щелочную обработку, на основе которых были приготовлены катализаторы (50 % мас. цеолита, 25 % мас. бентонитовой глины, 25 % мас. оксида алюминия).

Таблица 2 – Образцы цеолитов ZSM-5, прошедших щелочную обработку

Образец	Модуль цеолита	Мольное отношение NaOH : SiO ₂
Zalk-30-21	M=30	0,21
Zalk-30-82	M=30	0,82
Zalk-30-185	M=30	1,85

Приготовление катализатора. В качестве активного компонента катализатора использовали модифицированные и немодифицированные цеолиты. В качестве компонентов матрицы применяли оксид алюминия, и/или аморфный алюмосиликат, и/или бентонитовую глину (монтмориллонит). Для получения катализатора исходные компоненты смешивались с водой до получения гомогенной суспензии. Затем суспензию отфильтровывали от воды, а полученную пасту направляли на формовку в экструдер. Далее катализатор сушили сутки на воздухе при комнатной температуре, при 100 °С в течение 10 часов и прокаливали в муфельной печи при 600 °С в течение 5 часов. В таблице 3 представлены образцы катализаторов с различным составом матриц.

Таблица 3 – Образцы катализаторов с различным составом матриц

Образец	Содержание цеолита, % мас.	Содержание оксида алюминия, % мас.	Содержание аморфного алюмосиликата, % мас.	Содержание бентонитовой глины, % мас.
Al ₂ O ₃	50	50	-	-
Al-Si	50	-	50	-
MM	50	-	-	50
Al ₂ O ₃ Al-Si	50	25	25	-
Al ₂ O ₃ MM	50	25	-	25
Al-Si MM	50	-	25	25
Al ₂ O ₃ Al-Si MM	50	16,67	16,66	16,67

Сырье и реагенты. Для исследования активности модифицированных катализаторов в реакциях переноса водорода использовали модельное сырье – алифатические спирты C₂-C₅. Также в работе в качестве сырья применяли изобутан (99,0 %); промышленную бутан-бутиленовую фракцию содержащую, % мас.: пропан – 0,2 % мас; пропилен – 1,0 %; изобутан – 3,3 %; н-бутан – 10,9 %; бутен-1 – 24,6%; транс-бутен-2 – 31,4 %; изобутен – 7,5 %; цис-бутен-2 – 20,6 %; C₄₊ – 0,5 %.

Каталитические испытания. Изучение каталитических свойств образцов проводили на лабораторной проточной установке с неподвижным слоем катализатора (3 г). Состав газообразных продуктов исследовали на хроматографе (ГХ-1000) с капиллярной колонкой (SiO₂ 30 м × 0,32 мм) и пламенно-ионизационным детектором. Для анализа состава жидких

продуктов использовали хромато-масс-спектрометр (Shimadzu GCMS-2010). Отбор продуктов при превращении алифатических спиртов проводили после подачи 3 г сырья; при превращении ББФ каждый час в течение 5 ч эксперимента. Содержание кокса в катализаторе определяли по убыли массы при прокаливании образца при температуре 600 °С в атмосфере воздуха.

Коэффициент переноса водорода (КПВ) рассчитывали, как отношение селективностей образования бутанов к бутиленам.

В **третьей главе** представлены результаты исследований физико-химических свойств цеолитов и катализаторов.

Образцы, модифицированные соединениями фосфора. В таблице 4 представлены результаты исследования кислотности и пористой структуры образцов цеолитов, модифицированных соединениями фосфора.

Таблица 4 – Физико-химические свойства цеолитов ZSM-5, модифицированных соединениями фосфора

Параметр	Образец цеолита				
	Z-30-0	ZP-30-3	ZP-30-4	ZP-30-7	ZP-30-8
Количество десорб. аммиака, мкмоль/г	1188	556	401	292	347
Удельная площадь поверхности БЭТ, м ² /г	416	335	224	182	112
Удельная площадь микропор t-Plot, м ² /г	365	290	209	163	102
Объем микропор, см ³ /г	0,154	0,115	0,083	0,063	0,040
Общий объем пор, см ³ /г	0,217	0,235	0,118	0,139	0,087

При увеличении количества фосфора, введенного в цеолит, наблюдается снижение его кислотности. На образце, содержащем 8,0 % фосфора, кислотность снизилась более чем в 3 раза по сравнению с исходным цеолитом от 1188 до 347 мкмоль/г.

На Рис. 1 приведены спектры ТПД-NH₃ цеолитов Z-30-0, ZP-30-3, ZP-30-4, ZP-30-7, ZP-30-8. Введение фосфора в цеолит в количестве 2,8-8,0 % мас. приводит к уменьшению концентрации как слабых, так и сильных кислотных центров. При этом концентрация сильных кислотных центров уменьшается в большей степени, на что указывает практически полное отсутствие пика десорбции аммиака в интервале 300-500 °С.

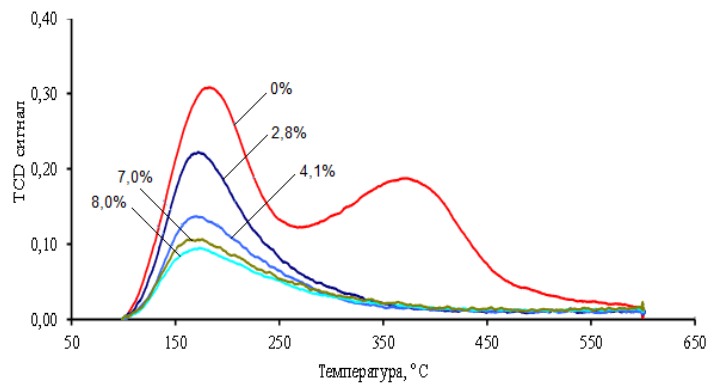


Рис. 1 – Спектры ТПД аммиака с поверхности цеолитов с различным содержанием фосфора

Анализ пористой структуры показал, что при повышении содержания фосфора в цеолите до 8,0 % мас. происходит уменьшение удельной площади поверхности от 416 до 112 м²/г, удельной площади микропор от 365 до 102 м²/г, объема микропор от 0,154 до 0,040 см³/г, общего объема пор от 0,217 до 0,087 см³/г. Таким образом, модифицирование соединениями фосфора приводит к частичной блокировке пор цеолита.

На рис. 2. Представлены ²⁷Al ЯМР MAS спектры исходного и модифицированных соединениями фосфора цеолитов. Полученные ЯМР-спектры образцов цеолитов характеризуются присутствием двух пиков в области 40–70 ppm и -10 – 10 ppm, соответствующий тетраэдрической и октаэдрической координациям атомов алюминия, соответственно (рис. 2). После введения фосфора в количестве 2,8 – 8,0 % наблюдается рост интенсивности пика -10 – 10 ppm, соответствующий октаэдрической координации алюминия и уменьшение доли атомов тетраэдрического алюминия (рис. 2б–д). Данная зависимость указывает на частичное деалюминирование цеолита.

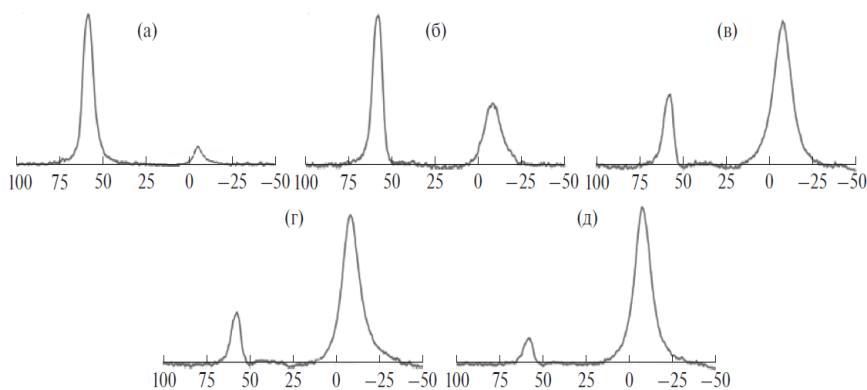


Рис. 2 – ²⁷Al ЯМР MAS спектры цеолитов, модифицированных соединениями фосфора: а) Z-30-0; б) ZP-30-3; в) ZP-30-4; г) ZP-30-7; д) ZP-30-8

На Рисунке 3 представлен ³¹P ЯМР MAS спектр цеолита ZP-80-4, который состоит из четырех неразделенных пиков в области 25 – -50 ppm. Резонанс при химическом сдвиге равном 0 ppm соответствует мономерной группе [PO₄]³⁻. Пики с максимумами -6, -20, -28 ppm принадлежат пирофосфорной группе [P₂O₇]⁴⁻ и полифосфорным группам

соответственно $[P_3O_{10}]^{5-}$, $[P_4O_{13}]^{6-}$, которые частично связаны с атомами алюминия (образование связи Al-O-P). На образование полифосфатов в цеолите также может указывать снижение объема пор.

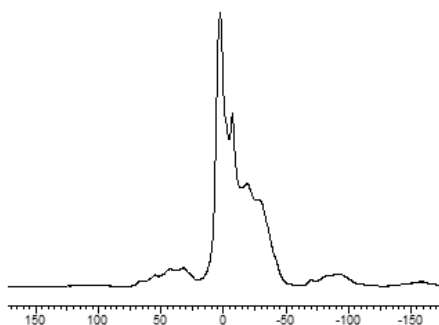


Рис. 3 – ^{31}P ЯМР MAS спектр цеолита ZSM-5, модифицированного соединениями фосфора

Модифицирование соединениями фосфора позволяет в большей степени сохранить текстурные характеристики цеолитсодержащих катализаторов после обработки в среде 100 % водяного пара при температуре 760 °С. Об этом свидетельствуют результаты сравнения пористой структуры катализаторов на основе цеолитов Z-80 и ZP-80 (таблица 5).

Таблица 5 – Текстурные характеристики катализаторов Z-80 и ZP-80 до и после обработки в среде 100 % водяного пара при температуре 760 °С

Параметр	Z-80-0, исходный	Z-80-0, обработ.	ZP-80-4, исходный	ZP-80-4, обработ.
Площадь поверхности БЭТ, м ² /г	314	239	274	251
	– 24 %		– 8 %	
Площадь микропор t-Plot, м ² /г	160	142	119	118
	– 11 %		Без изменений	
Объем микропор, см ³ /г	0,066	0,060	0,056	0,055
	– 9 %		Без изменений	

Разница в параметрах катализатора Z-80-0 выражена сильнее, чем у катализатора с добавкой фосфора (ZP-80-4). Площадь поверхности у немодифицированного соединениями фосфора катализатора уменьшилась на 24 %, площадь микропор – на 11 %, объем микропор – на 9 %, в то время как, у катализатора ZP-80-4 площадь поверхности снизилась только на 8 %, а площадь и объем микропор существенно не изменились.

Анализ изотерм адсорбции азота показал (рис. 4), что у катализатора без модифицирования после обработки водяным паром при температуре 760 °С происходит образование дополнительного объема узких мезопор. На это указывает гистерезис в области относительных давлений 0,2-0,3. При этом на катализаторе, содержащем фосфор, образование вторичной мезопористой структуры не обнаружено, что также подтверждает, что модифицирование соединениями фосфора позволяет в большей степени сохранить текстурные характеристики цеолитсодержащих катализаторов после обработки в среде 100 % водяного пара при температуре 760 °С.

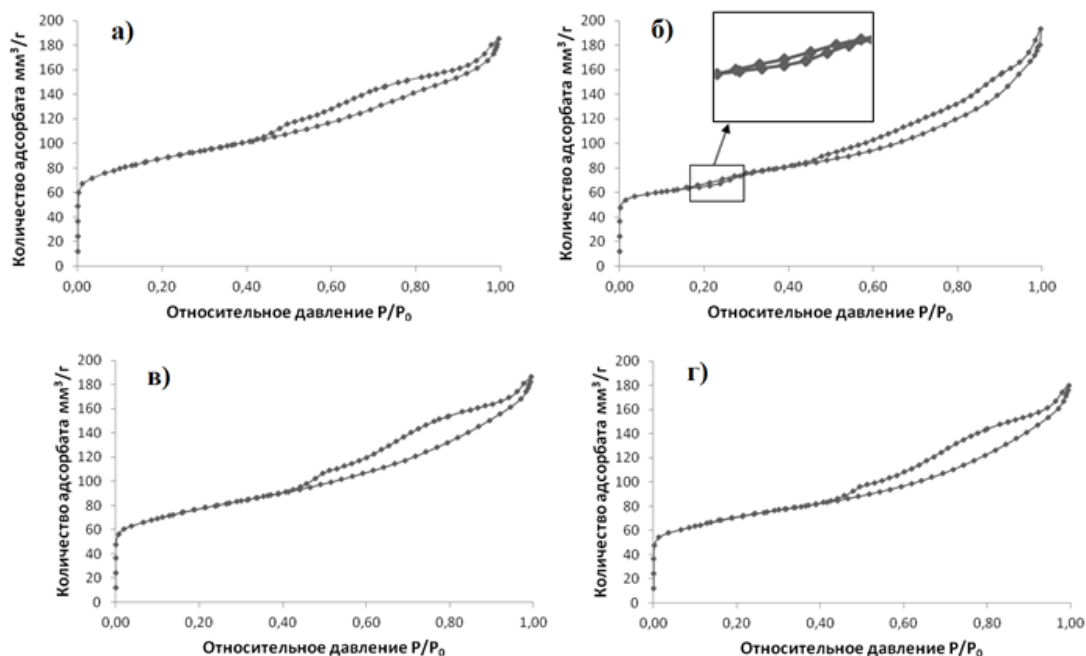


Рис. 4 – Изотермы адсорбции азота катализаторов: а) Z-80-0, прокаленный при 600 °С; б) Z-80-0, гидротермально обработанный (100% H₂O пар) при 760 °С; в) ZP-80-4, прокаленный при 600 °С; г) ZP-80-4, гидротермально обработанный (100% H₂O пар) при 760 °С.

Образцы, обработанные щелочью. В таблице 6 представлены результаты исследования кислотности и пористой структуры образцов цеолитов, прошедших щелочную обработку.

Таблица 6 – Физико-химические свойства цеолитов, обработанных щелочью

Параметр	Образец цеолита			
	Z-30-0	Zalk-30-21	Zalk-30-82	Zalk-30-185
Содержание Na ₂ O, % мас.	0,12	0,16	0,14	0,69
Содержание Al ₂ O ₃ , % мас.	4,59	4,99	5,55	13,82
Количество десорб. аммиака, мкмоль/г	1188	1304	1613	1948
Площадь поверхности БЭТ, м ² /г	416	425	425	596
Площадь микропор t-Plot, м ² /г	365	371	368	550
Объем микропор, см ³ /г	0,154	0,145	0,155	0,211
Общий объем пор, см ³ /г	0,217	0,226	0,264	0,307

При увеличении степени обработки цеолита щелочью от 0 до 1,85 наблюдается рост удельной площади поверхности от 416 до 596 м²/г и общего объема пор от 0,217 до 0,307 см³/г. При этом с увеличением отношения NaOH : SiO₂ до 0,82 объем микропор существенно не изменяется, что указывает на образование мезопор в большей степени. При повышении степени обработки до NaOH : SiO₂ = 1,85 происходит увеличение объема микропор, что указывает на образование микро- и мезопористой структуры за счет экстрагирования кремния из решетки цеолита.

С увеличением мольного отношения $\text{NaOH} : \text{SiO}_2$ при щелочной обработке наблюдается постепенное повышение кислотности цеолита ZSM-5 от 1188 до 1948 мкмоль/г. (Таблица 6). У образцов Zalk-30-21 и Zalk-30-82 растет концентрация как слабых, так и сильных кислотных центров (рис. 5). При этом не происходит изменений в их силе. Температуры максимумов пиков слабых и сильных кислотных центров находятся в пределах 200 и 410°C соответственно. Однако, у образца Zalk-30-185 наблюдается снижение концентрации сильных кислотных центров по сравнению с образцом Zalk-30-82 и смещение максимума пика в более низкотемпературную область (350-370 °C). В то же время, значительно увеличивается интенсивность пика, соответствующий слабым кислотным центрам. При этом также происходит смещение максимума пика в низкотемпературную область на 20°C. Обработка цеолита щелочью увеличивает относительную концентрацию алюминия от 4,59 % мас. (Zalk-30-0) до 13,82 % мас. (Zalk-30-185), что вызывает рост кислотности цеолита. При существенном уменьшении отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ происходит частичный переход сильных кислотных центров в слабые, а также уменьшение силы кислотных центров обоих типов.

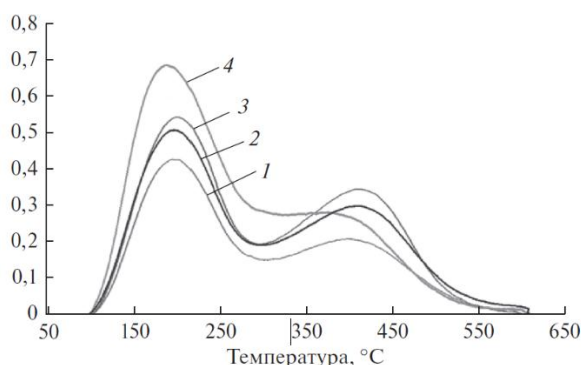


Рис. 5 – Спектры ТПД NH_3 с поверхности цеолитов:
1) Z-30-0; 2) Zalk-30-21; 3) Zalk-30-82; 4) Zalk-30-185

На рис. 6 представлены ^{29}Si ЯМР MAS спектры цеолитов до и после обработки щелочью.

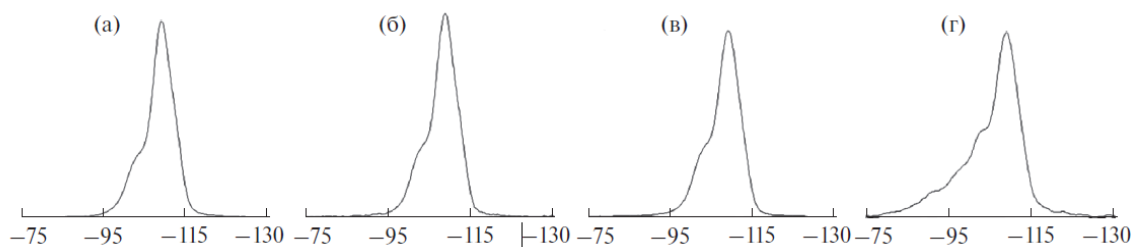


Рис. 6 – ^{29}Si ЯМР MAS спектры цеолитов:
а) Z-30-0; б) Zalk-30-21; в) Zalk-30-82; г) Zalk-30-185

На спектре исходного цеолита (рис. 6а) при -109 ppm наблюдается интенсивный пик, соответствующий координации $4\text{Si } 0\text{Al}$. Неразделенный пик в области $-98...-103$ ppm относится к координации $3\text{Si } 1\text{Al}$. После щелочной обработки (рис. 5б,в) не происходит

значительного изменения координации атомов кремния. Обработка щелочью при высоких значениях $\text{NaOH} : \text{SiO}_2$ равном 1,85 привела к значительному увеличению интенсивности пиков в области $-76 \dots -103$ ppm (рис. 6г). Это связано с удалением кремния из решетки цеолита и увеличением доли сохранившихся связей Si–O–Al (3Si 1Al, 2Si 2Al).

На рис. 7 представлены ^{27}Al ЯМР MAS спектры исходного и обработанного щелочью цеолитов. У исходного ZSM-5 наблюдается два пика с максимумами при 58 ppm и 3 ppm, соответствующие тетраэдрической и октаэдрической координации атомов алюминия (рис. 7а). После обработки щелочью на спектрах не наблюдается пик в области 3 ppm, что указывает на отсутствие алюминия в октаэдрической координации. При этом не происходит уменьшение пика, соответствующего тетраэдрической координации алюминия (рис. 7б,в) даже при высоком отношении $\text{NaOH} : \text{SiO}_2 = 1,85$. Это означает, что обработка цеолита щелочью удаляет в первую очередь неструктурный алюминий, не затрагивая атомы алюминия в решетке. Асимметричность и уширение пика на рис. 6г вызвана образованием неизоморфных структур алюминия.

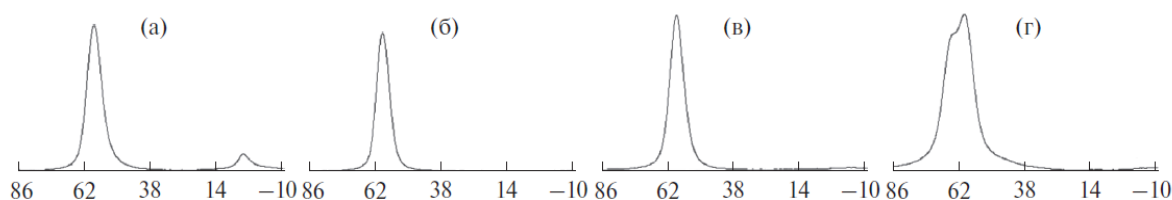


Рис. 7 – ^{27}Al ЯМР MAS спектры цеолитов:
а) Z-30-0; б) Zalk-30-21; в) Zalk-30-82; г) Zalk-30-185

Четвертая глава посвящена исследованию активности катализаторов, полученных на основе модифицированных и немодифицированных цеолитов, в реакциях переноса водорода при превращении одноатомных алифатических спиртов $\text{C}_2\text{-C}_5$, а также выбору оптимальных условий и катализаторов крекинга бутан-бутиленовой фракции, обеспечивающих максимальный выход олефинов C_2, C_3 .

Исследование превращения алифатических спиртов $\text{C}_2\text{-C}_5$.

В данном разделе проведено исследование активности катализаторов на основе цеолитов, обработанных щелочью и модифицированных соединениями фосфора, в реакциях переноса водорода при превращении спиртов.

Превращение спиртов на цеолитсодержащих катализаторах может проходить с образованием эфиров или олефинов. Анализ газового продукта, жидкого продукта и водной части показал отсутствие эфиров и иных кислородсодержащих соединений, кроме воды, что указывает на полную дегидратацию и 100 % конверсию алифатических спиртов.

В качестве основного модельного алифатического спирта был выбран 3-метилбутанол-1. Поскольку дегидратация 3-метилбутанола-1 на цеолитсодержащих катализаторах протекает в полной степени с образованием олефина, то это, с одной стороны, дает возможность рассматривать его в качестве модельного сырья превращения

олефинов и, в частности, бутан-бутиленовой фракции, с другой – отсутствие углеводородов C₄ в исходном сырье не окажет влияние на расчет коэффициента переноса водорода, рассчитываемого как отношение селективностей образования бутанов к бутенам.

Влияние щелочной обработки цеолитов в превращении спиртов изучалось при температуре 450°C и МСПС = 2,5 ч⁻¹. Состав и выходы продуктов представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Состав продуктов превращения 3-метилбутанола-1 на катализаторах на основе цеолитов, прошедших щелочную обработку (450 °С; МСПС=2,5 ч⁻¹)

Выход, % на углеводородную часть	Z-30-0	Zalk-30-21	Zalk-30-82	Zalk-30-185
Олефины C ₂ -C ₃	3,3	2,3	1,0	1,0
Олефины C ₂ -C ₄	4,7	3,3	1,6	1,5
Кокс	3,0	3,1	3,4	10,4
КПВ	15,7	24,4	31,7	60,8
Арены	23,2	23,5	28,2	22,5
Состав жидких продуктов, %				
олефины	0,7	0,4	0,3	0,2
нафтены	1,0	0,6	0,6	0,5
арены	97,2	97,0	98,3	95,5

С повышением мольного отношения NaOH : SiO₂ от 0 до 1,85 увеличивается концентрация кислотных центров (Таблица 7). Это, с одной стороны, приводит к росту коэффициента переноса водорода. По сравнению с исходным образцом цеолита ZSM-5 коэффициент переноса водорода вырос в 4 раза и составил 60,8. С другой стороны, происходит снижение выхода олефинов C₂-C₄ от 4,7 до 1,5%. При этом выход олефинов C₂-C₄ сначала резко уменьшается от 4,7 до 1,6% при увеличении отношения NaOH : SiO₂ до 0,82, а затем происходит постепенное уменьшение до 1,5%, в то время как, отношение NaOH : SiO₂ увеличилось от 0,82 до 1,85 (более чем в 2 раза). Данное явление может быть связано с дезактивацией кислотных центров коксовыми отложениями, выход которых на образце Zalk-185 составил 10,4%. Жидкий продукт состоит более чем на 95% из ароматических УВ. При этом с повышением отношения NaOH : SiO₂ до 0,82 происходит снижение количества олефинов и нафтенов при одновременном увеличении содержания аренов в жидком продукте, что также указывает на рост вклада реакций переноса водорода. Меньшее содержание аренов в жидком продукте образца Zalk-185 вероятно связано с повышенным выходом кокса.

Исследование влияния количества фосфора на состав и выход продуктов при превращении 3-метилбутанола-1 проводилось при температуре 450°C и МСПС = 2,5 ч⁻¹ (Таблица 8).

При увеличении содержания фосфора от 0 до 4,1% наблюдается умеренное увеличение выхода олефинов C₂-C₄ от 4,7 до 6,7% (Таблица 8). При повышении

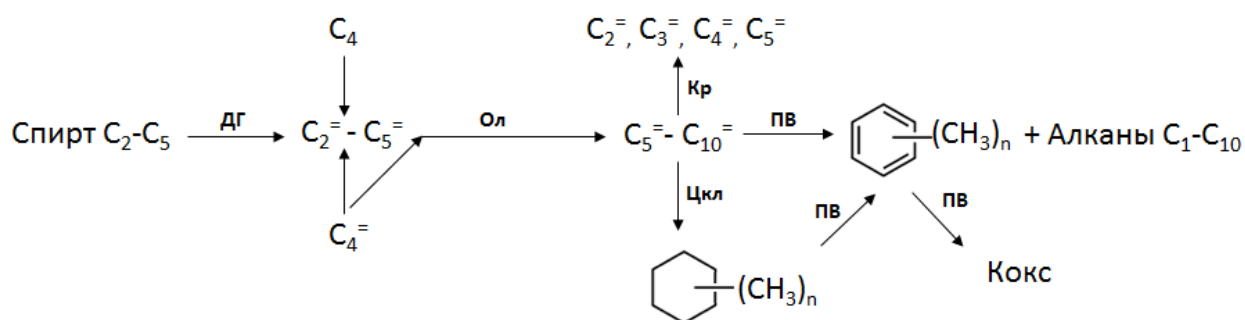
концентрации фосфора в цеолите до 7,0% выход олефинов вырос более чем в 2,5 раза по сравнению с первоначальным, а при концентрации фосфора 8,0% – более чем в 6,5 раз и составил 32,2%. Коэффициент переноса водорода постепенно снижается до содержания фосфора в цеолите 4,1% и резко падает в интервале 7,0–8,0% (Таблица 8).

Таблица 8 – Состав продуктов превращения 3-метилбутанола-1 на катализаторах P-ZSM-5 (T=450 °C; МСПС=2,5 ч⁻¹; ZSM-5 M=30)

Выход, % на углеводородную часть	Образец				
	Z-30-0	ZP-30-3	ZP-30-4	ZP-30-7	ZP-30-8
Олефины C ₂ -C ₃	3,3	4,3	4,3	7,5	17,0
Олефины C ₂ -C ₄	4,7	6,3	6,7	12,4	32,2
Кокс	3,0	2,6	2,5	3,2	3,0
КПВ	15,7	13,9	11,5	6,2	1,4
Арены	23,2	20,7	20,8	16,6	11,1
Состав жидких продуктов, %					
олефины	0,7	0,7	0,7	3,8	16,0
нафтены	1,0	1,6	1,4	5,7	13,6
арены	97,2	95,7	95,2	86,6	64,3

Высокое содержание фосфора приводит к снижению концентрации сильных кислотных центров цеолита, отвечающих за протекание реакций переноса водорода, способствуя высокому выходу легких олефинов C₂-C₄. Анализ жидких продуктов показал, что при содержании фосфора в цеолите более 4% происходит резкий рост выхода олефинов и нафтенов. При этом доля ароматических углеводородов уменьшилась с 97,2 до 64,3%, что также указывает на снижение вклада реакций переноса водорода.

На основе результатов исследований (Таблица 7, 8) была составлена схема превращения алифатических спиртов, изобутана, бутан-бутиленовой фракции на цеолитсодержащих катализаторах (Рис. 8).



ДГ – дегидратация, Кр- крекинг, Ол – олигомеризация, ПВ –перенос водорода, Цкл – циклизация, Кат. – цеолитсодержащий катализатор

Рис. 8 – Обобщенная схема превращения алифатических спиртов C₂-C₅ и углеводородных фракций C₄

Превращение алифатических спиртов, изобутана, бутан-бутиленовой протекает через ряд схожих стадий:

1. Превращение исходных молекул сырья до олефинов C_2-C_5 .
2. Укрупнение молекул олефинов C_2-C_5 до олефинов C_5-C_{10} через механизм олигомеризации и димеризации.
3. Крекинг высших олефинов до низших олефинов или превращение высших олефинов в ароматические углеводороды и кокс.

При этом конечный набор продуктов превращения углеводородных фракций C_4 и низкомолекулярных спиртов будет зависеть от активности катализатора в реакциях переноса водорода. Катализаторы, модифицированные соединениями фосфора менее активны в реакциях переноса водорода, поэтому, согласно схеме, будут преобладать направления крекинга (Кр) и циклизации (Цкл). Таким образом, в жидком продукте будет меньше ароматических углеводородов и относительно большее содержание нафтенов и олефинов, низкий выход кокса, более высокое содержание олефинов в газообразном продукте.

Аналогично, на катализаторах, которые более активны в реакциях переноса водорода, будут наблюдаться меньшие выходы олефинов C_2-C_4 , высокий выход кокса, большее содержание ароматических углеводородов в жидком продукте (преобладают направления ПВ).

Исследование превращения бутан-бутиленовой фракции. Выбор оптимальных условий процесса.

В данном разделе рассмотрены закономерности превращения бутан-бутиленовой фракции и влияние температуры процесса, массовой скорости подачи сырья, модуля применяемых цеолитов, модифицирования соединениями фосфора на выходы этилена и пропилена.

Температура каталитического крекинга является одним из ключевых параметров, влияющих на выход и распределение продуктов. Исследование влияния температуры на выход низших олефинов было проведено в интервале температур $530-590^\circ\text{C}$. С увеличением температуры наблюдается рост выхода этилена от 5,0 до 9,2% и пропилена от 11,7 % до 27,2 % (Таблица 9), что объясняется более глубоким протеканием последовательных реакций крекинга.

Таблица 9 – Влияние температуры на состав продуктов превращения ББФ (ZSM-5; $MSPC=2,5 \text{ ч}^{-1}$)

Выход, % мас.	Температура, $^\circ\text{C}$		
	530	550	590
Этилен	5,0	8,1	9,2
Пропилен	11,7	25,5	27,2
Конверсия бутиленов, %	88,0	77,2	74,7

При повышении температуры с 530 до 590 °С происходит снижение реакций олигомеризации сырья, вклад которых в конверсию при низких температурах более значителен, чем вклад реакций крекинга, что в результате приводит к уменьшению конверсии от 88,0 до 74,7 %. Температура 590°С является наиболее приемлемой, поскольку в этих условиях достигается наибольший выход низших олефинов.

Было изучено влияние массовой скорости подачи сырья в интервале 2,5–7,0 ч⁻¹ на выход этилена и пропилена, конверсию бутиленов. Увеличение скорости подачи сырья до 5,0 ч⁻¹ привело к снижению выхода этилена на 30%, а пропилена менее, чем на 2 % (таблица 10).

Таблица 10 – Влияние массовой скорости подачи сырья на состав продуктов превращения ББФ (ZSM-5; 590 °С)

Выход, % мас.	МСПС, ч ⁻¹		
	2,5	5,0	7,0
Этилен	9,2	6,4	5,1
Пропилен	27,2	26,7	22,2
Конверсия бутиленов, %	74,7	68,0	58,0

При повышении скорости от 5,0 ч⁻¹ до 7,0 ч⁻¹ выход олефинов С₂-С₃ уменьшился от 33,1 до 27,3 % мас. Конверсия бутиленов снизилась от 68,0 до 58,0 %. Таким образом, уменьшение времени контакта сырья с катализатором приводит сначала к снижению доли вторичных реакций крекинга с образованием этилена, а при значении МСПС=7,0 ч⁻¹ уменьшению доли реакций крекинга в целом. В связи с этим, проводить процесс целесообразно при значении скорости подачи сырья равной 2,5 ч⁻¹.

Создание цеолитсодержащих катализаторов превращения бутан-бутиленовой фракции.

Было исследовано влияние модуля цеолита (Z-30-0, Z-80-0, Z-300-0) на выходы этилена и пропилена при превращении бутан-бутиленовой фракции. С повышением модуля цеолита происходит уменьшение концентрации кислотных центров. В результате было отмечено снижение конверсии бутиленов от 91,5% до 84,3 % (рис. 9б), а также увеличение выхода этилена и пропилена (рис. 9а).

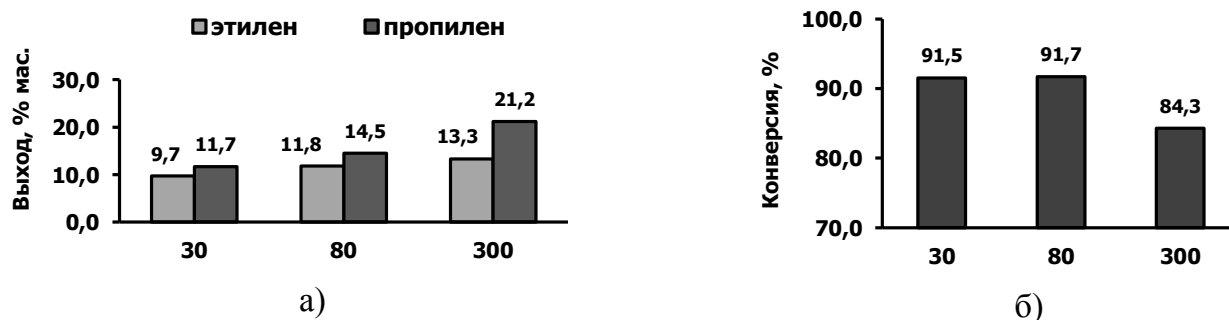


Рис. 9 – Влияние модуля цеолита ZSM-5 на: а) выход этилена и пропилена; б) конверсию бутиленов (ББФ; 590 °С; МСПС=2,5 ч⁻¹)

Для исследования влияния модуля цеолита (мольным отношением оксида кремния к оксиду алюминия) на модифицированных соединениями фосфора образцах были приготовлены катализаторы (ZP-30-4, ZP-80-4, ZP-300-4) на основе цеолитов P-ZSM-5 с модулями 30, 80, 300 и 4 % содержанием фосфора в цеолите. Для цеолита ZSM-5 с модулем 30 и 80 модифицирование фосфором позволило увеличить суммарный выход олефинов C₂-C₃ на 10,9 % и 12,1 % соответственно (рис. 9а и 10а).

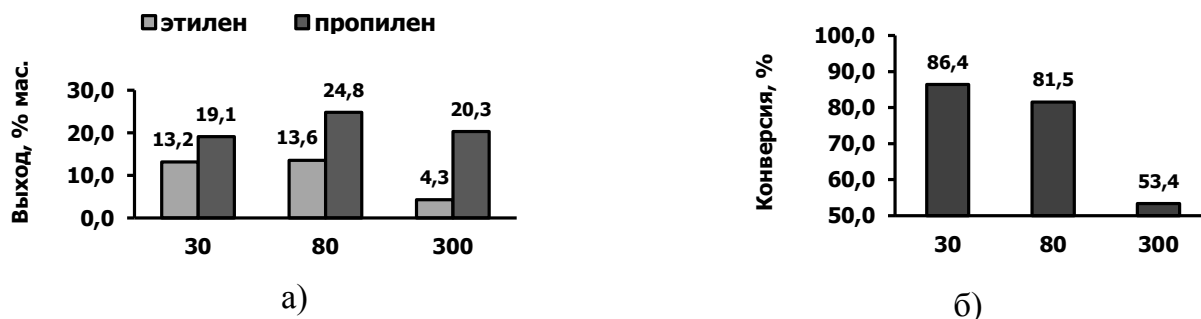


Рис. 10 – Влияние модуля модифицированных соединениями фосфора цеолитов ZSM-5 на: а) выход этилена и пропилена; б) конверсию бутиленов (ББФ; 590 °С; МСПС=2,5 ч⁻¹)

Фосфор снижает кислотность цеолита, препятствуя реакциям переноса водорода, а также увеличивает селективность катализатора по отношению к олефинам. Отмечено существенное снижение активности цеолита с модулем 300 после модифицирования. Конверсия бутиленов составила 53,4 % (рис. 10б). Данный эффект объясняется существенным уменьшением концентрации кислотных центров высокомодульного цеолита после модифицирования фосфором. Наибольший суммарный выход низших олефинов был получен на катализаторе на основе цеолита с модулем 80 – 38,4 % мас.

Для исследования компонентного состава матрицы катализатора на показатели крекинга бутан-бутиленовой фракции были приготовлены образцы, представленные в Таблице 3. Материальный баланс крекинга ББФ на катализаторах с различным составом матриц приведен в Таблице 11.

Таблица 11 – Материальный баланс крекинга ББФ на катализаторах с различным составом матриц (590 °С; МСПС=2,5 ч⁻¹)

Состав матрицы	Al ₂ O ₃	Al-Si	ММ	Al ₂ O ₃ Al-Si	Al ₂ O ₃ ММ	Al-Si ММ	Al ₂ O ₃ ММ Al-Si
Выходы, % мас.:							
Сумма олефинов C ₂ -C ₃	32,5	27,6	36,5	31,3	35,9	36,3	32,5
Кокс	1,9	7,8	1,3	7,8	1,7	5,2	5,6
Конверсия бутиленов, %	84,4	87,0	77,7	83,1	81,4	82,5	83,2

Кислотность компонентов уменьшается в ряду Al₂O₃ > Al-Si > ММ (180 мкмоль/г > 100 мкмоль/г > 10 мкмоль/г). При этом аморфный алюмосиликат обладает бренстедовской и льюисовской кислотностью, в то время как, оксид алюминия и бентонитовая глина

обладают только льюисовской кислотностью. Вовлечение аморфного алюмосиликата в матрицу катализатора приводит к росту конверсии (87,0%) и повышенному выходу кокса (7,8%) (Таблица 11, рис. 11).

Применение бентонитовой глины увеличивает выход олефинов C_2-C_3 , но снижает конверсию сырья (77,7%). Матрица на основе оксида алюминия имеет промежуточную конверсию (84,4%) и выход олефинов C_2-C_3 (32,5%).

Таким образом можно предположить, что компоненты, обладающие одновременно бренstedовской и льюисовской кислотностью наиболее активны в реакциях переноса водорода, что обуславливает меньший выход олефинов, а также высокий выход кокса. Наиболее оптимальной матрицей, обеспечивающий высокий уровень конверсии ББФ (81,4 %), выход олефинов C_2, C_3 (35,9 %) и низкий выход кокса (1,7 %), является матрица, состоящая из оксида алюминия и бентонитовой глины.

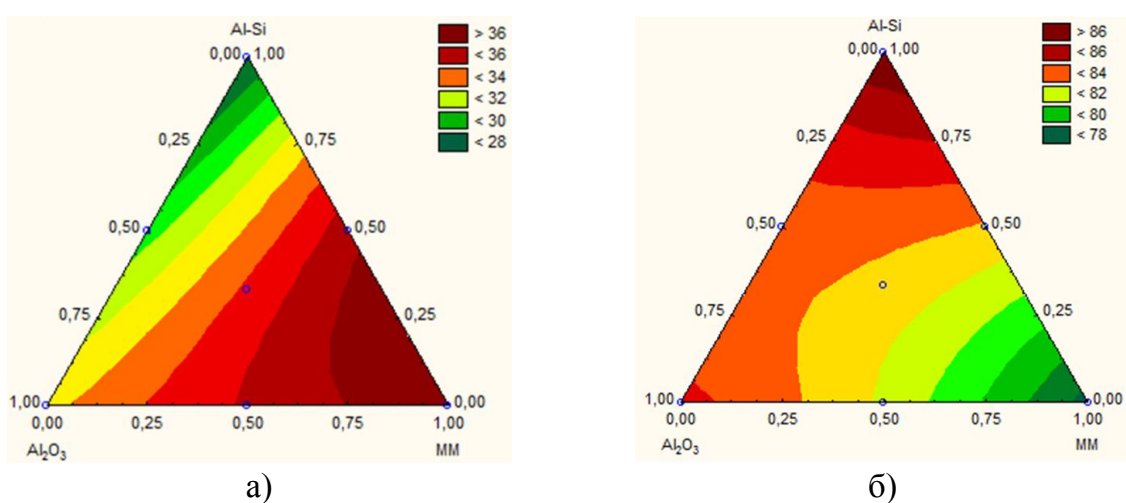


Рис. 11 – Влияние состава матрицы катализатора на: а) выход олефинов C_2, C_3 б) конверсию

В данной работе использовалась бутан-бутиленовая фракция с содержанием бутиленов 84,1 % мас. и бутанов 14,2 % мас. Однако состав углеводородных фракций C_4 может варьироваться в широких пределах по соотношению бутаны/бутилены. При этом, вследствие малой реакционной способности, бутаны (особенно изобутан) крекируются с меньшей скоростью, чем бутилены, из-за легкости образования карбокатионов последними. В связи с этим в работе проведено исследование превращения изобутана, на катализаторах на основе цеолитов ZSM-5, модифицированных соединениями фосфора; цеолитов ZSM-23, MOR, FER.

По результатам исследований было установлено, что наибольший выход олефинов C_2-C_3 и конверсия изобутана получены на катализаторах на основе цеолита ZSM-5 с 3-4% содержанием фосфора.

ВЫВОДЫ

1. Впервые установлено, что при обработке цеолита P-ZSM-5 в среде водяного пара (760 °С, 100% H_2O пар, 5 ч) не происходит изменения его текстурных характеристик.

Модифицирование цеолита ZSM-5 соединениями фосфора (до 8,0 % мас.) приводит к частичной блокировке пор, уменьшению кислотности, а также способствует переходу тетраэдрической координации атомов алюминия в октаэдрическую и образованию связей Al-O-P.

2. Установлено, что щелочная обработка цеолита ZSM-5 вызывает рост кислотности, удельной площади поверхности и объема пор цеолита. При этом при соотношении $\text{NaOH} : \text{SiO}_2 = 1,85$ наблюдается уменьшение концентрации сильных кислотных центров. Данные ^{29}Si ЯМР-анализа указывают на существенное удаление атомов кремния из решетки цеолита и увеличение относительной доли связей 3Si 1Al и 2Si 2Al при соотношении $\text{NaOH} : \text{SiO}_2 = 1,85$.
3. Впервые показано, что при модифицировании цеолита соединениями фосфора происходит снижение коэффициента переноса водорода от 15,7 до 1,4 при увеличении содержания фосфора в цеолите от 0 до 8,0 % мас, а также к повышению выхода олефинов от 4,7 до 32,2% при превращении 3-метилбутанола-1. Щелочная обработка цеолита приводит к росту коэффициента переноса водорода от 15,7 до 60,8 при увеличении мольного отношения $\text{NaOH} : \text{SiO}_2$ от 0 до 1,85, а также к повышению выхода ароматических углеводородов от 23,2 до 28,2 % при превращении 3-метилбутанола-1.
4. Установлено, что для получения максимального выхода C_2 , C_3 -олефинов при превращении бутан-бутиленовой фракции с содержанием бутиленов 84,1 % необходимо соблюдать баланс между модулем и количеством вводимого фосфора в цеолит. Максимальный выход олефинов C_2 , C_3 (38,4% мас.) достигается на катализаторе, состоящем из цеолита 4%P-ZSM-5 с модулем 80 и матрицы на основе оксида алюминия и бентонитовой глины при температуре 590 °С и $\text{MCPС}=2,5 \text{ ч}^{-1}$.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ

1. **Алтынкович Е.О.**, Потапенко О.В., Доронин В.П., Сорокина Т.П., Гуляева Т.И., Талзи В.П. Крекинг бутан-бутиленовой фракции на модифицированном цеолите ZSM-5 // Нефтехимия. – 2017. – № 2. – С. 156-162.
2. **Алтынкович Е.О.**, Плехова К.С., Потапенко О.В., Талзи В.П., Сорокина Т.П., Доронин В.П. Способы модифицирования цеолита типа ZSM-5 для изменения активности системы реакций переноса водорода при крекинге низших алифатических спиртов // Нефтехимия. – 2019. – № 4. – С. 378-387.
3. Потапенко О.В., Худяков М.С., **Алтынкович Е.О.**, Плехова К.С., Сорокина Т.П., Доронин В.П. Каталитический крекинг смесей циклогексана и гексена-1 на моно-, би- и трицеолитных катализаторах // Кинетика и катализ. – 2019. – № 1. – С. 93-107.

4. **Altynkovich E.O.**, Plekhova K.S., Gaifullina E.V., Potapenko O.V., Sorokina T.P., Doronin V.P. Catalytic cracking of butanols and butane-butylene fractions // AIP Conference Proceedings. – 2019. – Vol. 2143. – P. 020012-1 – 020012-5.
5. Plekhova K.S., Gaifullina E.V., Gilyazutdinov D.B., **Altynkovich E.O.**, Potapenko O.V., Sorokina T.P., Doronin V.P. Catalysts for joint C₆ and C₁₆ – Hydrocarbons catalytic cracking // AIP Conference Proceedings. – 2019. – Vol. 2143. – P. 020021-1 – 020021-7.
6. Potapenko O.V., Bobkova T.V., Lipin P.V., **Altynkovich E.O.**, Plekhova K.S., Sorokina T.P., Doronin V.P. Intermolecular hydrogen transfer reactions during the hydrocarbons conversion in the presence of heteroatomic compounds on zeolite-containing catalysts // AIP Conference Proceedings. – 2019. – Vol. 2143. – P. 020008-1 – 020008-7.

Патенты

1. Пат. 2688662 РФ. Способ каталитического крекинга бутан-бутиленовой фракции и катализатор для его осуществления / Потапенко О.В., Доронин В.П., Сорокина Т.П., **Алтынкович Е.О.**, № 2018127236; Заяв. 24.07.2018; Опубл. 22.05.2019.

Тезисы докладов

1. Алтынкович Е.О. Исследование каталитического крекинга бутан-бутиленовой фракции на цеолитсодержащих катализаторах // Сборник тезисов XXXIX Региональной студенческой научно-практической конференции «Молодёжь третьего тысячелетия». Омск, 2015. – С. 479-480.
2. Алтынкович Е.О., Потапенко О.В., Доронин В.П., Сорокина Т.П., Талзи В.П., Гуляева Т.И. Каталитический крекинг бутан-бутиленовой фракции на катализаторах на основе цеолита ZSM-5 // Сборник тезисов докладов V Всероссийской научной молодежной школы-конференции «Химия под знаком «Сигма»: исследования, инновации, технологии». Омск, 2016. – С. 168-169.
3. Алтынкович Е.О., Потапенко О.В., Доронин В.П., Сорокина Т.П. Каталитический крекинг бутан-бутиленовой фракции на цеолите P/H-ZSM-5 // Сборник тезисов V Всероссийской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии». Звенигород, 2016. – С. 167-168.
4. Алтынкович Е.О., Потапенко О.В., Доронин В.П., Сорокина Т.П. Исследование каталитического крекинга бутан-бутиленовой фракции на цеолитсодержащих катализаторах // Сборник тезисов XL Региональной студенческой научно-практической конференция «Молодёжь третьего тысячелетия». Конференция аккредитована по программе «У.М.Н.И.К.». Омск, 2016. – С 69-71.
5. Худяков М.С., Алтынкович Е.О., Плехова К.С., Сорокина Т.П., Потапенко О.В., Доронин В.П. Исследование каталитического крекинга модельной смеси циклогексан+гексен-1+2-метилтиофен // Материалы II Региональной научно-технической конференции «Ученые Омска – региону». Омск, 2017. – С. 205-210.

6. Потапенко О.В., Алтынкович Е.О., Сорокина Т.П., Доронин В.П. Крекинг бензиновых фракций на цеолитсодержащих катализаторах // Материалы III Российского конгресса по катализу «РОСКАТАЛИЗ». Нижний Новгород, 2017. – С. 299-300.
7. Потапенко О.В., Худяков М.С., Плехова К.С., Алтынкович Е.О., Сорокина Т.П., Доронин В.П. Моно- и полицеолитные катализаторы крекинга углеводородов бензиновой фракции // Сборник тезисов VIII Всероссийской цеолитной конференции «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы». Уфа, 2018. – С. 90-92.
8. Алтынкович Е.О., Плехова К.С., Потапенко О.В., Сорокина Т.П., Доронин В.П. Модифицирование цеолита ZSM-5 щелочами и соединениями фосфора для изменения его активности в реакциях переноса водорода при крекинге спиртов // Россия молодая: передовые технологии – в промышленность. – 2019. – № 1. – С. 161-164.

Автор выражает искреннюю благодарность и признательность научному руководителю Потапенко Олегу Валерьевичу, Доронину Владимиру Павловичу, Сорокиной Татьяне Павловне, Липину Петру Владимировичу, Дмитриеву Константину Игоревичу, Плеховой Кристине Сергеевне, сотрудникам Лаборатории аналитических и физико-химических методов исследований Центра новых химических технологий ИК СО РАН, сотрудникам АО «Газпромнефть-ОНПЗ» и ГК «Титан» за помощь и проведение совместных исследований, а также плодотворное обсуждение результатов работы. Отдельную благодарность автор выражает своей жене за терпение, поддержку и бесконечную веру в автора.