На правах рукописи

ЛАВРЕНОВ АЛЕКСАНДР ВАЛЕНТИНОВИЧ

АЛКИЛИРОВАНИЕ ИЗОБУТАНА БУТЕНАМИ НА ЦИРКОНИЙСУЛЬФАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

02.00.04 - Физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Томск - 2004

Работа выполнена в Институте проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской Академии наук.

Научный руководитель:	доктор химических наук, главный научный сотрудник Дуплякин Валерий Кузьмич
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор Курина Лариса Николаевна
	кандидат химических наук, доцент Плакидкин Александр Анатольевич
Ведущая организация:	Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск

Защита состоится « 30 » сентября 2004 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.267.06 в Томском государственном университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Томского государственного университета

Автореферат разослан «___» _____ 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.267.06,
кандидат химических наук, доцент Ю.Г. Слижов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Алкилирование изобутана бутенами относится к числу наиболее важных процессов получения высококачественных бензинов в современной нефтепереработке. Промышленные технологии алкилирования основаны на использовании серной и фтористоводородной кислот в качестве катализаторов, основными недостатками которых являются высокий удельный расход, токсичность и коррозионная активность, необходимость разделения катализаторно-продуктовой смеси с последующей утилизацией отработанных кислот. Прогресс индустриального алкилирования может быть обеспечен переходом от использования жидких кислот к применению твердых катализаторов, которые позволят избежать вышеперечисленных проблем и получить очевидные технологические преимущества.

Сильные кислотные свойства сульфатированного диоксида циркония (SZ) позволяют использовать его в качестве катализатора реакций изомеризации, алкилирования, ацилирования и многих других процессов. Однако большие надежды, связанные с использованием этой системы для алкилирования, в последние годы сменились сдержанным отношением к ее перспективности для промышленного катализа, главным образом из-за низкой селективности и быстрой дезактивации катализаторов, наблюдаемой в лабораторных условиях. С другой стороны доступные из научной литературы данные о каталитических свойствах SZ-систем в реакции алкилировании изобутана бутенами ограничены, не носят системного характера и часто противоречивы. Кроме того, не достаточно выяснены механизмы действия и дезактивации катализаторов в ходе алкилирования, не оптимизированы как методы их получения, так и условия оценки каталитических свойств. Вследствие этого до сих пор не определены направления и способы повышения стабильности работы цирконийсульфатных систем, а также возможности их промышленной эксплуатации.

Цель работы - изучение закономерностей синтеза массивных и нанесенных цирконийсульфатных катализаторов для процесса алкилирования изобутана бутенами.

Основными задачами, которые необходимо было решить в ходе выполнения данной работы, являлись:

1. Оптимизация условий получения массивных и нанесенных SZ-катализаторов, активных и селективных в процессе алкилирования изобутана бутенами.
2. Сравнительное изучение структурных, кислотно-основных и каталитических свойств массивного и нанесенного SZ для установления фундаментальных характеристик катализаторов, определяющих протекание целевой реакции алкилирования.
3. Формирование представлений о механизме целевых и побочных реакций, а так же процессов дезактивации, протекающих в ходе алкилирования на цирконийсульфатных катализаторах.

Научная новизна. В ходе выполнения работы показано, что наибольшая селективность алкилирования обеспечивается массивным SZ-катализатором, имеющим смешанный фазовый состав. При этом моноклинная модификация ZrO_2 доминирует над тетрагональной. Оптимизирован пропиточный метод синтеза нанесенных SZ-катализаторов. Показано, что диспергирование SZ на поверхности оксида алюминия и силикагеля обеспечивает достижение кислотных и каталитических свойств нанесенных систем на уровне массивного катализатора за счет формирования на поверхности носителей дефектного кристаллического SZ с размером частиц порядка 1-3 нм.

Рассмотрена роль Льюисовских кислотных центров (ЛКЦ) в ходе реакции алкилирования на SZ-катализаторах. Показано образование гидридов циркония при контактировании изобутана с цирконийсульфатными системами. Предложен механизм реакции, ключевой стадией которого является генерация трет-бутильного катиона за счет взаимодействия молекул изобутана с ЛКЦ катализаторов.

Методами ИК- и УФ-спектроскопии исследованы продукты, закрепляющиеся на поверхности катализаторов в ходе алкилирования. Предложен механизм побочных превращений изобутана и бутенов, определяющих развитие быстрой дезактивации цирконийсульфатных систем.

Впервые рассмотрен эффект сильного промотирующего действия небольших количеств тетрахлорида углерода на активность катализаторов на основе сульфатированных оксидов циркония и алюминия в реакции алкилирования изобутана бутенами.

Практическое значение работы. Полученный нанесенный цирконийсульфатный катализатор на основе силикагеля обеспечивает высокий выход целевых продуктов алкилирования – триметилпентанов, характеризуется мягкими условиями проведения реакции и экологической чистотой, что может определять большую эффективность его использования по сравнению с традиционными жидкокислотными системами. Несмотря на то, что ресурс непрерывной работы катализатора ограничивается получением 0,5-0,6 тонн жидкого алкилата с тонны катализатора, не исключается возможность его индустриального применения, например, по технологии типа “реактор-регенератор”, аналогичной применяемой в современных процессах каталитического крекинга.

Изученный в работе эффект промотирующего действия тетрахлорида углерода дает дополнительные возможности для управления процессом алкилирования и продления срока службы твердокислотных катализаторов на основе сульфатированных оксидов металлов.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на 12-ом Международном конгрессе по катализу (Гранада, Испания, 2000 г.), Российской конференции “Актуальные проблемы нефтехимии” (Москва, 2001), конференции “Молодые ученые на рубеже третьего тысячелетия” (Омск, 2001), VI Российской конференции “Механизмы каталитических реакций” (Москва, 2002), Российско-Голландской конференции “Catalysis for sustainable development” (Новосибирск, 2002), 1-ой Международной школе-конференции молодых ученых по катализу (Новосибирск, 2002), Всероссийской научной

молодежной конференции “Под знаком ”Сигма” (Омск, 2003), на конкурсе научно-исследовательских работ Института катализа СО РАН в 2001 г.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 11 печатных работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых изданиях.

Структура и объем диссертации. Диссертация включает в себя Введение, 4 главы, Основные выводы, Заключение, Список литературы. Работа содержит 263 страницы, включая 40 рисунков, 26 таблиц и библиографический список из 221 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение содержит обоснование актуальности темы диссертационной работы, в соответствии с которым формулируются предмет и задачи настоящего исследования.

Первая глава представляет собой обзор литературы, в котором рассмотрены: термодинамические особенности процесса алкилирования, представления о возможных механизмах каталитического взаимодействия изобутана с бутенами, а также свойства известных катализаторов алкилирования: жидких кислот, алюмохлоридных систем, гетерополикислот, цеолитов и, конечно, SZ.

Вторая глава посвящена описанию синтеза катализаторов, методик каталитических испытаний, а так же использованных физических и физико-химических методов исследований.

Изучение свойств катализаторов в жидкофазной реакции алкилирования изобутана бутенами проводилось в автоклаве с перемешиванием реакционной среды, а также на проточно-циркуляционной установке в реакторе с неподвижным слоем катализатора. Все испытания, кроме специально оговоренных случаев, проводились при температуре $40^{o}C$, массовой скорости подачи бутенов 0,1-0,2 г на г катализатора в час и продолжительности эксперимента 1 час. Протекание реакции контролировалось методом газожидкостной хроматографии. По результатам каталитических испытаний рассчитывались традиционные для алкилирования показатели: степень превращения бутенов (X, %), массовый выход продуктов C_{5+} (алкилата) на превращенные бутены (Y_{C5+}, $гг^{-1}$), их фракционный состав (массовые доли W - изоалканов C_5-C_7, триметилпентанов ТМП, диметилгексанов ДМГ и т.д.).

Для исследования состава и свойств катализаторов были использованы следующие методы: рентгено-флуоресцентный анализ, адсорбционно-конденсационная порометрия, рентгенофазовый анализ (РФА), электронная микроскопия высокого разрешения (ЭМВР), термогравиметрический анализ, инфракрасная (ИКС) и ультрафиолетовая (УФС) спектроскопия.

В третьей главе рассмотрены основные стадии и условия синтеза, а также свойства массивного и нанесенного SZ применительно к реакции алкилирования изобутана бутенами. В частности, было исследовано влияние: условий формирования гидрата диоксида циркония $ZrO_2 \cdot xH_2O$

(термообработка, старение); сульфатирования (способ введения и количества

Таблица 1. Влияние температуры прокаливания $ZrO_2 \cdot xH_2O$ на каталитические свойства SZ в алкилировании.

t,°C	Фазовый состав SZ	X, %	Y_{C5+},гг$^{-1}$	$W_{ТМП}$ в алкилате,%мас
150	T>>M	100	3,20	15
400	T+M, 1:3	100	1,81	66
500	M>>T	61	1,28	44

сульфатной серы) и прокаливания (температура, продолжительность); природы и удельной поверхности носителя (силикагели, оксид алюминия); способа формирования и количества нанесенного SZ.

Получение гидрата диоксида циркония.

Для получения $ZrO_2 \cdot xH_2O$ использовали метод осаждения, как наиболее распространенный, технологичный и имеющий широкие возможности для регулирования свойств каталитически активных SZ-систем. В литературе достаточно подробно рассмотрено влияние условий гидролиза солей циркония на формирование и свойства получающихся гидроксидных осадков. Мы остановились на использовании как можно более быстрого, полного и равномерного осаждения гидрата диоксида циркония. Для этого раствор соли циркония или пропитанный им носитель быстро смешивался с раствором аммиака при мольном соотношении NH_3/ZrO_2 близком к 3 и pH не менее 10. В качестве исходной соли циркония использовался оксинитрат циркония.

Кристалличность и фазовый состав цирконийоксидной подложки, подвергаемой обработке сульфатирующим агентом, относятся к важным факторам формирования каталитически активного SZ. В частности, для синтеза “типичных” и наиболее активных SZ-катализаторов изомеризации н-бутана осажденный аморфный гидрат диоксида циркония обычно высушивается при 100-150°C и затем подвергается сульфатированию с последующим прокаливанием при 550-600°C. Отличительным признаком подобных катализаторов является фазовый состав, соответствующий диоксиду циркония в метастабильной тетрагональной модификации (T). Предварительное прокаливание $ZrO_2 \cdot xH_2O$ при 250-500°C, когда процессы образования и кристаллизации оксидной фазы завершаются на 70-90%, приводит к резкому снижению активности катализаторов изомеризации. В этих случаях SZ оказывается представлен в основном диоксидом циркония моноклинной модификации (M).

Как видно из данных табл. 1 для реакции алкилирования предварительная термообработка $ZrO_2 \cdot xH_2O$ при 400°C определяет получение селективно действующего катализатора. Активность “типичного” SZ является избыточной для алкилирования, что выражается в интенсивном протекании

реакций самоалкилирования изобутана и перераспределения углерода и водорода в изоалканы C_5-C_7 и высокомолекулярные продукты. При этом выход

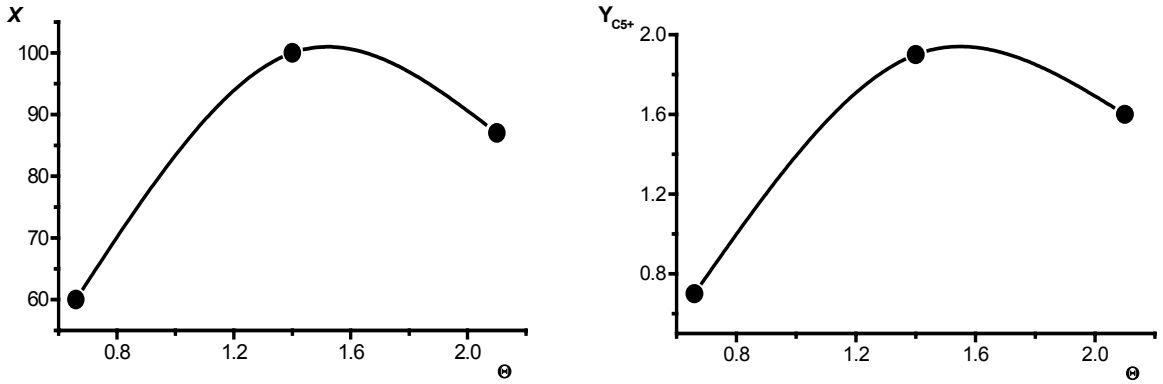

Рис. 1. Каталитические свойства SZ в реакции алкилирования для образцов с различной поверхностной плотностью SO_4^{2} - групп.

целевых триметилпентановых углеводородов оказывается минимальным.

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

Метод синтеза SZ может сильно влиять на свойства поверхностных цирконийсульфатных комплексов и приводить к различию активности готовых катализаторов. Поэтому в каждом конкретном случае для обеспечения наилучших каталитических свойств необходимо проведение оптимизации условий сульфатирования и последующего прокаливания.

Сульфатирование диоксида циркония.

В качестве соединения для сульфатирования $ZrO_2 \cdot xH_2O$ в данной работе использовался сульфат аммония, как наименее реакционноспособный и нейтральный реагент, что особенно важно при сульфатировании дисперсных частиц диоксида циркония, получающихся при нанесении.

Для изучения особенностей формирования SZ, активного и селективного в реакции алкилирования, мы использовали метод многократного сульфатирования. За счет последовательного трехступенчатого введения сульфатной серы ее содержание в катализаторе варьировалось от 0,5 до 2,1 долей формального монослойного покрытия Θ (согласно литературным данным емкость монослоя SO_4^{2-} на ZrO_2 составляет 4 группы на нм^2). После каждой стадии сульфатирования образцы прокаливались сначала при 400°C, а готовые катализаторы получались после обработки при 550°C. Из данных рис. 1 видно, что максимум каталитической активности пришелся на образец с содержанием сульфатной серы на уровне 1,4 формального монослойного покрытия, который обеспечивал протекание алкилирования с типичными для данной реакции показателями.

Дериватографическое исследование промежуточных (после прокаливания при 400°C) и конечных форм (после прокаливания при 550°C) катализаторов позволило определиться с ролью различных поверхностных цирконийсульфат-

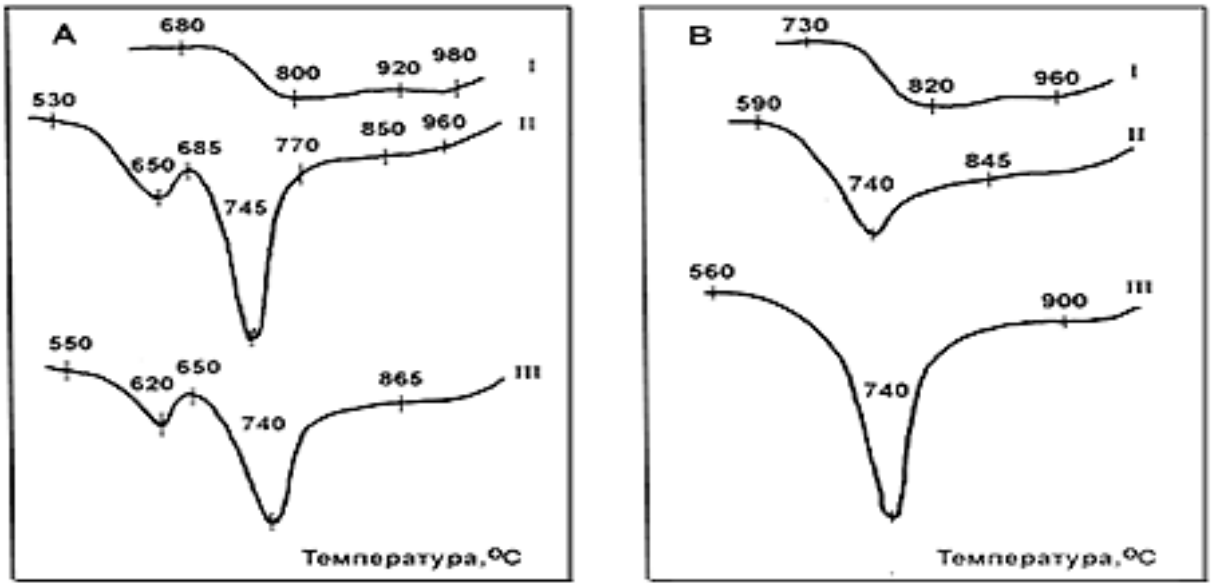

Рис. 2. ДТГА-кривые образцов SZ, полученных многократным сульфатированием и прокаленных при температуре 400 (А) и 550°С(В)

ных состояний в формировании каталитической активности SZ. На рис. 2 приведены кривые ДТГА для всех полученных многократным сульфатированием образцов. Прокаливание сульфатированного диоксида циркония при 400°С не сопровождалось заметным удалением серы. На этой стадии происходило только удаление воды, разложение сульфата аммония с выделением аммиака и закрепление сульфата-иона на цирконийоксидной подложке. Разложение цирконийсульфатных соединений наблюдалось лишь, начиная с температуры около 500°С. Для всех образцов характерно наличие высокотемпературных областей разложения соединений серы от 800 и вплоть до 1000°С. В образцах с содержанием сульфатной серы более монослоя, полученных при II и III сульфатировании, по-видимому, присутствует фаза среднего сульфата циркония $Zr(SO_4)_2$ с температурой максимальной скорости разложения около 740°С. Для этих же образцов прокаленных при 400°С характерно наличие наименее термически устойчивой формы сульфатной серы, полностью разлагающейся в интервале температур 530-685°С. После прокаливания катализаторов при 550°С эта форма проявляется лишь в виде плеч для пика разложения $Zr(SO_4)_2$. Таким образом, для наиболее активных в алкилировании образцов SZ характерно наличие фазы с термическими свойствами характерными для среднего сульфата циркония, который, как известно не обладает каталитическими свойствами. С другой стороны с образованием этого соединения оказывается как-то связано и формирование поверхностных сульфатов с наименьшей энергией взаимодействия с поверхностью, частичное разложение которых при 550°С и обеспечивает высокую активность SZ в реакции алкилирования.

Выявленный путем применения процедуры многократного сульфатирования оптимум содержания сульфатной серы в массивном

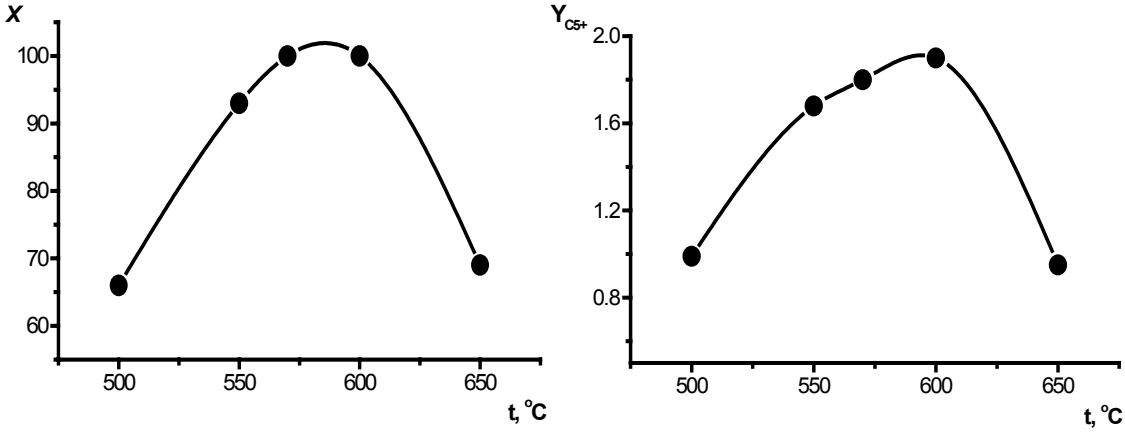

Рис. 3. Влияние температуры прокаливания SZ на степень превращения бутенов и выход продуктов алкилирования.

SZ-катализаторе алкилирования практически соответствует результатам, получаемым путем однократного сульфатирования кристаллического ZrO_2 в концентрированном растворе сульфата аммония. Таким образом, было показано, что при использовании в качестве исходного материала диоксида циркония с удельной поверхностью 100-120 $м^2г^{-1}$ для формирования высокоактивного и наиболее селективного катализатора алкилирования необходимо достигать содержания SO_4^{2-} на уровне 7-9 мас% и величины Θ около 1,4.

Изучение влияния температуры прокаливания SZ (рис. 3) подтвердило роль наиболее легко разлагающихся сульфатов (530-685°C), присутствующих в катализаторах, в формировании активных центров для реакции алкилирования. Термообработка SZ при 500 и 650°C приводила к синтезу малоактивных систем. В первом случае это можно связать с недостаточной степенью деградации рассматриваемого цирконийсульфатного комплекса, во втором,

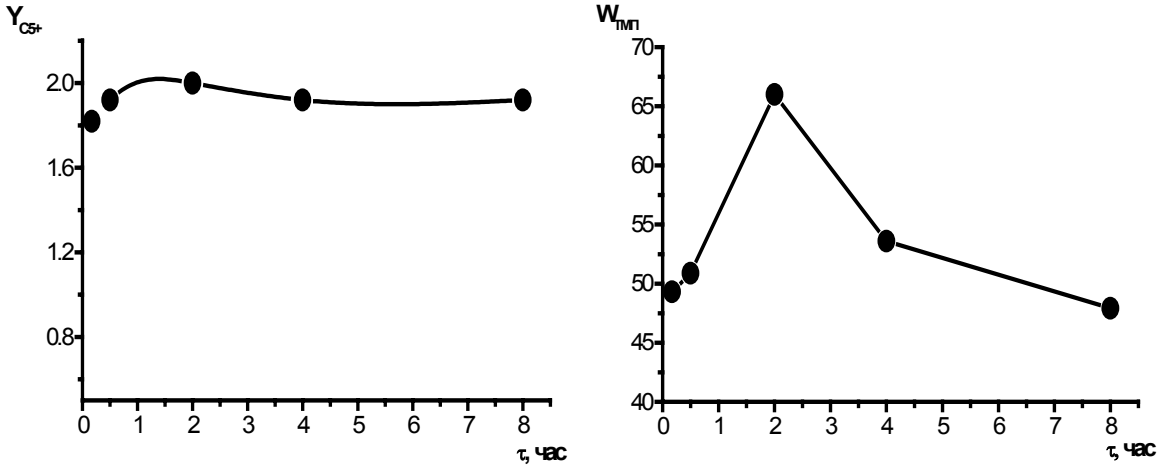

Рис. 4. Влияние продолжительности прокаливания SZ при 570°C на выход продуктов алкилирования и селективность образования ТМП.

наоборот, с почти полным его разложением. Оптимальным оказалось прокаливание катализатора в интервале температур 550-600°С, что соответствует наиболее часто встречающейся в литературе процедуре активации SZ.

Варьирование продолжительности прокаливания SZ (рис. 4) показало, что процесс формирования активной поверхности катализатора является очень быстрым. Уже десятиминутной термообработки оказывается достаточным для получения высокоактивной системы, обеспечивающей полное превращение бутенов. После прокаливания катализатора в течение восьми часов общие показатели алкилирования практически не изменились, что говорит о высокой стабильности каталитически активных цирконийсульфатных комлексов при температурных условиях, которые обеспечивают их образование. Тем не менее, следует отметить, что катализатор, формирование которого проводилась в течение двух часов, оказался наиболее селективным в отношении образования наиболее ценных продуктов алкилирования – триметилпентанов. Массовая доля ТМП в общем составе образовавшегося на этом катализаторе алкилата достигала 66%, что в среднем на 15% выше, чем наблюдалось на образцах как с меньшей, так и большей продолжительностью прокаливания.

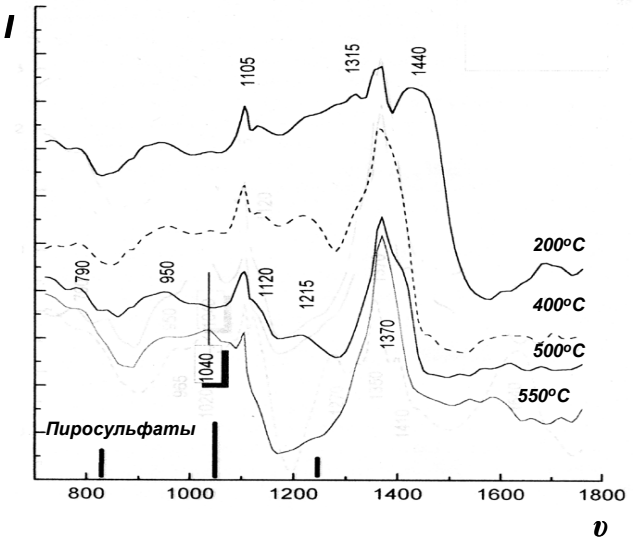

Рис. 5. Изменения ИК-спектров SZ (Θ=1,4) в зависимости температуры прокаливания в вакууме (*I* – интенсивность поглощения в условных единицах; *υ* – волновое число, см$^{-1}$).

Для объяснения высокой активности катализаторов, сформированных в интервале температур 550-600°С, может быть привлечен факт существования серы (VI) на поверхности активного SZ в виде пиросульфатных групп, выявленный методом инфракрасной спектроскопии (рис. 5). Возможно именно мостиковый кислород –О– , входящий в структуру анионов $S_2O_7^{2-}$, является оптимальным с энергетической точки зрения основным центром, обеспечивающим определенное время жизни карбениевых интермедиатов (в частности трет-бутилкатиона) в ходе процесса алкилирования. Степень стабилизации карбениевых ионов прежде всего определяет интенсивность развития каталитического превращения (активность катализатора) и его предпочтительное направление (селективность).

Получение и свойства нанесенного SZ.

В качестве носителей для SZ были выбраны силикагель и γ-оксид алюминия. Их основными достоинствами являются: возможность широкого

варьирования текстурных характеристик, высокая термическая стабильность, низкая каталитическая активность в побочных реакциях олигомеризации бутенов, а главное наличие большого опыта их промышленного производства и

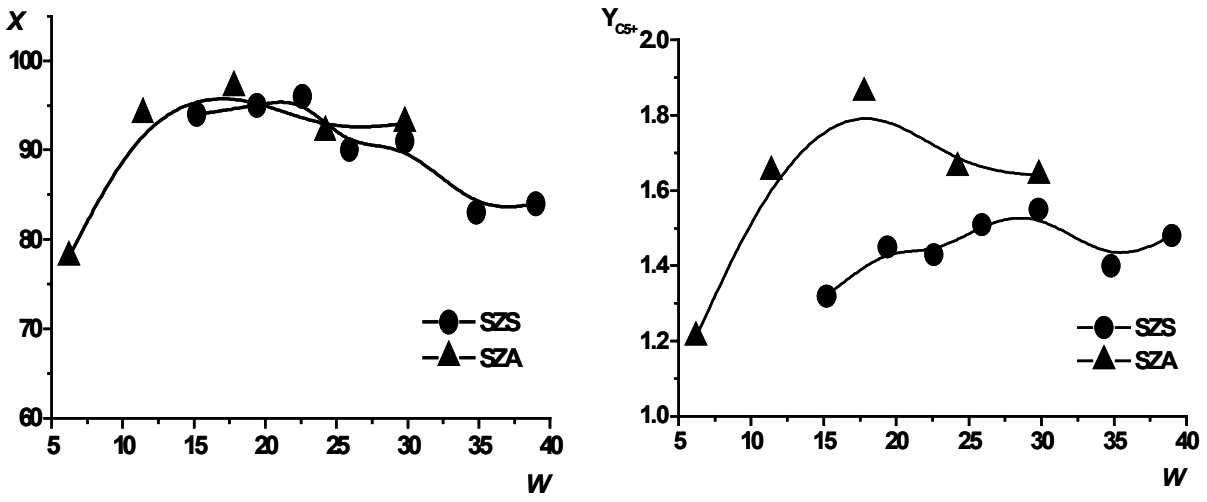

Рис. 6. Влияние содержания нанесенного диоксида циркония *W* (мас%) на степень превращения бутенов и выход продуктов алкилирования.

использования для приготовления нанесенных катализаторов. В качестве основных мы использовали носители промышленных марок: силикагель КСС (удельная поверхность 290 $м^2г^{-1}$, объем пор 0,95 $см^3$ $г^{-1}$), а также оксид алюминия А-64 (удельная поверхность 203 $м^2$ $г^{-1}$, объем пор 0,64 $см^3$ $г^{-1}$).

Для синтеза катализаторов применялась как многократная, так и однократная пропитка носителей раствором нитрата цирконила различной концентрации (образцы SZS-X-Y – на силикагеле, SZA-X-Y – на оксиде алюминия, X – содержание ZrO_2, мас%., Y – число пропиток). Условия дальнейших стадии приготовления нанесенного SZ в основном соответствовали тем, что использовались для синтеза активных образцов массивного катализатора: быстрое осаждение при pH=10, прокаливание при 400°C, сульфатирование насыщенным раствором $(NH_4)_2SO_4$ и прокаливание при 550°C с получением готового катализатора.

Силикагельный носитель пропитывался до 10 раз, а содержание диоксида циркония в катализаторах варьировалось от 9,5 до 39 мас%. Катализаторы, полученные в ходе пятикратного пропитывания оксида алюминия, содержали от 6,2 до 29,8 мас% нанесенного ZrO_2. С ростом содержания циркония увеличивалось и содержание сульфатной серы в готовых катализаторах от 5,3 до 14,5 мас% SO_4^{2-} для силикагельного носителя, а в случае алюмооксидной подложки оно достигало 18% за счет закрепления серы и на самом носителе.

Все образцы серий SZS и SZA, полученные последовательной пропиткой, показали активность в реакции алкилирования изобутана бутенами. Из результатов их каталитических испытаний, представленных на рис. 6, видно, что удовлетворительные показатели активности (степень превращения бутенов не менее 90%, выход жидкого алкилата 1,5-1,8 г на г превращенных бутенов) наблюдались, начиная с катализаторов, полученных двух и трехкратным пропитыванием. Для систем нанесенных на оксид алюминия это соответствует достижению содержания ZrO_2 не менее 10-15 мас%, а для катализаторов на основе силикагеля 15-20 мас%. Дальнейшее увеличение

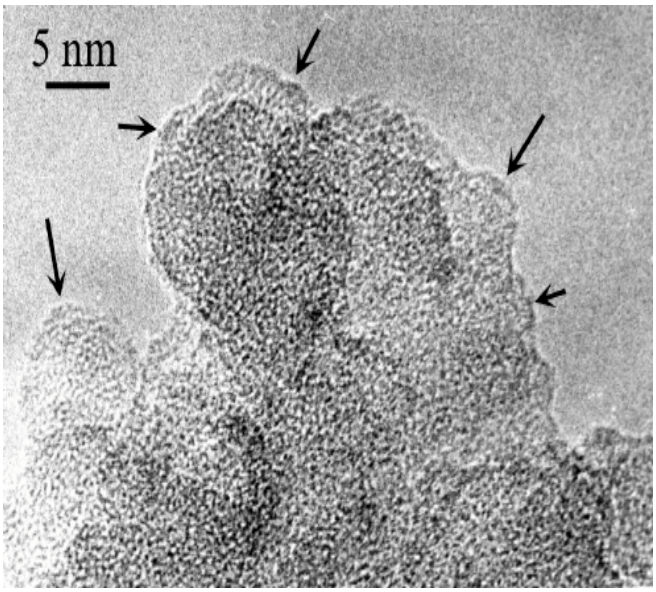

Рис. 7. Электронная микрофотография образца SZS-19-1 (Стрелками показаны частицы диоксида циркония)

количества нанесенного SZ не приводило к существенному изменению свойств катализаторов. Проведение РФА всех полученных нанесенных катализаторов не позволило обнаружить фаз диоксида или сульфата циркония. В катализаторах серии SZA идентифицировалась фаза кристаллического сульфата алюминия с размером частиц, определенным по области когерентного рассеивания около 15 нм. Это свидетельствовало либо о высокой дисперсности нанесенных частиц SZ, превышающей чувствительность метода (~3 нм), либо о сильной аморфизации циркониевого компонента, например, за счет взаимодействия с носителем. Использование метода ЭМВР позволило подтвердить формирование высокодисперсных частиц диоксида циркония на поверхности катализаторов, синтезированных на основе силикагельного носителя. В образцах SZS, полученных в ходе первых четырех пропиток, диоксид циркония оказался сформирован в виде “корочек” на частицах носителя с достаточно равномерным поверхностным распределением. Начиная с образца SZS-23-5, на микрофотографиях стали видны области с частицами ZrO_2 упорядоченной структуры и имеющих размеры порядка 1-3 нм. В этих образованиях наблюдались искаженные плоскости кристаллической решетки с межплоскостным расстоянием около 0,29 нм, характерным для базовых плоскостей кристаллической решетки, образующих структуру известных модификаций фаз диоксида циркония.

Сопоставление данных ЭМВР с каталитическими свойствами образцов позволяет прийти к выводу о том, что развитие реакции алкилирования в случае нанесенного SZ, так же как и для массивного, обеспечивается

Таблица 2. Сравнение свойств цирконийсульфатных катализаторов в реакции алкилирования изобутана бутенами.

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

SZA-11-1	100	2,24	19,00	52,34	19,03	4,63	5,00	2,75

Таблица 3. Частоты колебаний и концентрация монооксида углерода, адсорбированного на ЛКЦ и БКЦ катализаторов

Образец	Тип адсорбции	Частота колебаний, $см^{-1}$	Количество CO, мкмоль $г^{-1}$
SZ	CO-БКЦ	2169	91
	CO-ЛКЦ (Zr^{4+})	2205	78
	CO-ЛКЦ (Zr^{4+})	2200	283
	CO-ЛКЦ (Zr^{4+})	2191	283
SZS-19-1	CO-БКЦ	2167	75
	CO-ЛКЦ (Zr^{4+})	2204	55
	CO-ЛКЦ (Zr^{4+})	2195	283
SZA-11-1	CO-БКЦ	2167	116
	CO-ЛКЦ (Al^{3+})	2223	8
	CO-ЛКЦ (Zr^{4+})	2207	60
	CO-ЛКЦ (Zr^{4+})	2197	242

формированием на поверхности катализатора фаз кристаллического сульфатированного диоксида циркония.

Использование однократной пропитки носителей также позволило получить активные катализаторы алкилирования (образцы SZS-19-1 и SZA-11-1, в дальнейшем просто SZS и SZA) при обеспечении содержания нанесенного ZrO_2 в пределах найденного оптимального интервала. Анализ образцов методом ЭМВР (рис. 7) показал их структурную идентичность катализаторам, полученным при ступенчатом нанесении диоксида циркония. В табл. 2 и 3 представлены данные о кислотно-основных и каталитических свойствах этих систем в сравнении с массивным SZ.

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

В сравнении с этим образцы массивного и нанесенного на оксид алюминия SZ характеризуются повышенной крекирующей способностью, что видно по высокому содержанию фракции C_5-C_7.

Кислотные центры поверхности катализаторов были изучены методом ИКС по низкотемпературной сорбции монооксида углерода. Как видно из данных таблицы 3, количество поверхностных БКЦ для исследованных катализаторов находится в интервале 75-116 мкмоль $г^{-1}$. Содержания ЛКЦ значительно превышают концентрацию протонодонорных центров, в три-четыре раза для нанесенных систем и в семь раз для массивного SZ. Общее число ЛКЦ на поверхности массивного катализатора также оказывается примерно в два раза большим, чем для нанесенных систем. Для всех катализаторов характерно наличие близких количеств наиболее сильных ЛКЦ (Zr^{4+}), образующих комплексы с поглощением при 2207-2204 $см^{-1}$. Концентрации средних по силе центров (поглощение CO в области 2195-2200 $см^{-1}$) также сопоставимы. Однако массивный SZ примерно в таких же количествах (283 мкмоль $г^{-1}$) содержит и слабые ЛКЦ (Zr^{4+}) с полосой поглощения комплекса CO 2191 $см^{-1}$. Таким образом, видно, что полученные данные вполне согласуются с результатами каталитических испытаний. Наиболее селективный в алкилировании катализатор на основе силикагельного носителя характеризуется и наиболее однородным распределением поверхностных кислотных центров, в котором доминируют ЛКЦ средней силы, определяемые по полосе поглощения сорбированного CO 2195$см^{-1}$. Возможная роль ЛКЦ SZ-катализаторов для протекания реакции алкилирования изобутана бутенами обсуждается в четвертой главе диссертационной работы.

В четвертой главе рассматриваются результаты оценки каталитических свойств цирконийсульфатных систем, полученные в различных условиях и позволяющие выявить как уровни влияния отдельных параметров, так и закономерности протекания процесса алкилирования. На основании этих сведений, а также данных ряда специально проведенных экспериментов, обсуждаются механистические представления о природе активности и дезактивации SZ-катализаторов в реакции алкилирования изобутана бутенами.

В качестве основного недостатка катализаторов на основе SZ обычно рассматривается очень низкая стабильность их свойств. Большинство известных из литературы попыток охарактеризовать SZ как катализатор алкилирования основывались на использовании проточных реакторов с неподвижным слоем, что позволяло наблюдать реакцию на протяжении всего лишь нескольких минут и с характеристиками, свидетельствующими о крайне низкой селективности катализатора. Используя опыт проведения алкилирования на цеолитных катализаторах и применив в данной работе для проведения реакции реакторные системы типа автоклава с перемешиванием и проточно-циркуляционную установку, мы убедились в возможности как селективного протекания алкилирования на SZ-катализаторах, так и увеличения времени их работы до нескольких часов (см. рис. 8 и 9). Оба использованных нами способа каталитических испытаний позволяют

реализовать такие благоприятно сказывающиеся на ходе реакции алкилирования условия, как высокое отношение изобутана к бутенам (не менее 1000) и равномерность концентрационного распределения бутенов в

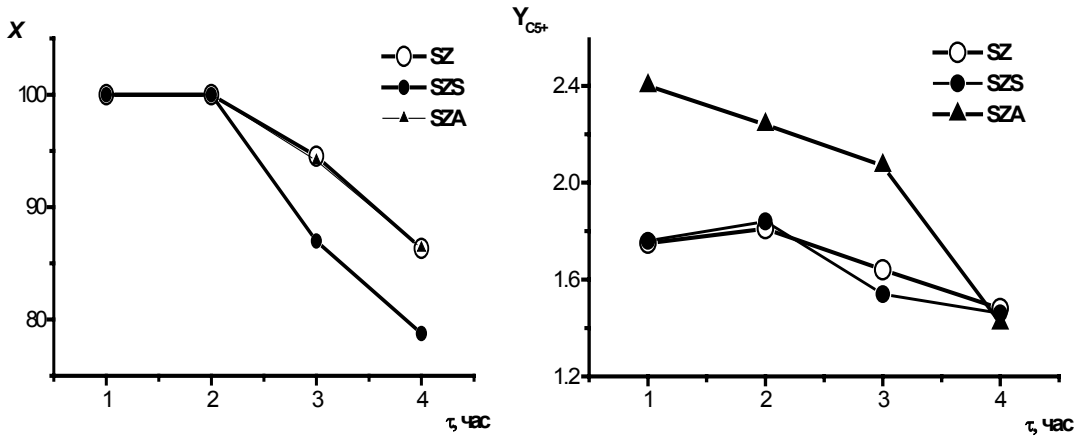

Рис. 8. Активность цирконийсульфатных катализаторов в зависимости от продолжительности протекания реакции алкилирования (температура 40°С, массовая скорость подачи $C_{4=}$ 0.1 час$^{-1}$).

реакционной среде и на активной поверхности катализаторов. Соблюдение именно этих условий препятствует быстрому развитию на катализаторах алкилирования побочных процессов олигомеризации, крекинга, переноса водорода и др.

Период сохранения активности в реакции алкилирования оказывается примерно одинаковым как для массивного, так и нанесенного SZ. При варьировании массовой скорости подачи бутенов от 0,05 до 0,20 час$^{-1}$ снижение степени превращения до уровня 76-86% происходит в течение от 9 до 2 часов соответственно, при этом обеспечивается превращение в среднем около 0,3 г бутенов на г катализатора. При скорости подачи бутенов 0,34-0,97 час$^{-1}$ дезактивация катализаторов в реакции алкилирования происходит уже в течение первых минут проведения процесса.

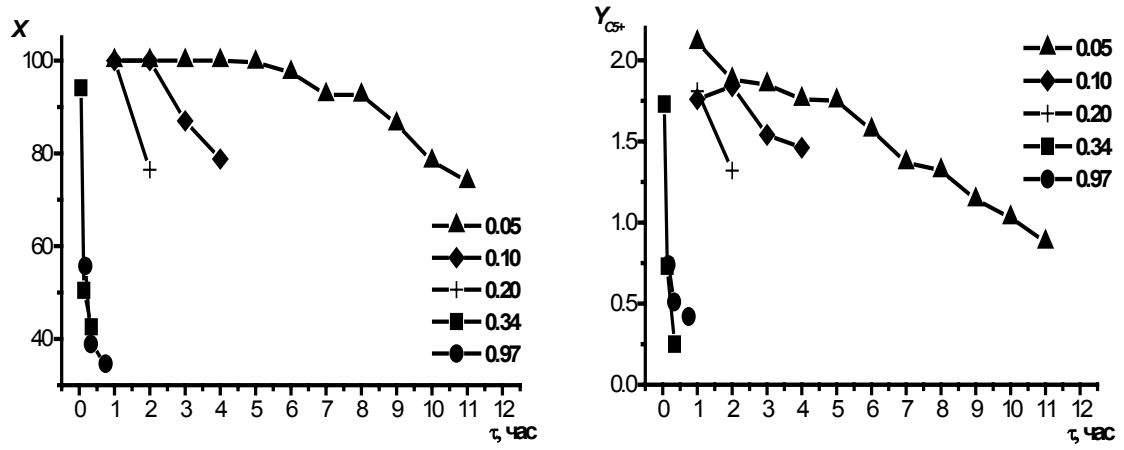

Рис. 9. Влияние массовой скорости подачи бутенов на активность катализатора SZS при температуре 40°С

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

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

Начальный период работы SZ-катализаторов характеризуется неселективным превращением исходных углеводородов и выходом продуктов C_{5+} заметно превышающем величину 2,04 $гг^{-1}$, которая отвечает стехиометрии алкилирования. В наибольшей степени такое развитие процесса, связанное с избыточным для алкилирования расходованием изобутана, выражается для образцов “типичного” SZ и SZ, сформированного на поверхности алюмооксидного носителя. При этом состав получающихся жидких углеводородов оказывается обогащен изоалканами C_5-C_7, а в качестве дополнительного продукта образуется н-бутан.

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

Наступление третьего периода превращений связано с полной дезактивацией катализаторов в алкилировании, т.е. прекращением превращения изобутана и сохранением активности в реакциях, идентифицируемых нами как “деструктивная олигомеризация бутенов”. Последняя является процессом перераспределения алкенов, основанном на сочетании стадий олигомеризации, крекинга и переноса водорода. Результатом протекания деструктивной олигомеризации является образование широкого набора изоалканов C_5-C_8, качественно идентичных типичным продуктам алкилирования изобутана бутенами, с одновременным формированием высокомолекулярных ненасыщенных соединений, закрепляющихся на поверхности SZ-катализаторов.

Введение в сырье хлорсодержащих органических соединений приводит к увеличению скорости и стабильности протекания многих типичных кислотно-основных процессов, в том числе и алкилирования изобутана бутенами, в частности на цеолитных катализаторах. Мы обнаружили, что при взаимодействии SZ-катализаторов и изобутан-бутенового сырья в присутствии небольших количеств тетрахлорида углерода так же происходит интенсификация процессов превращения исходных углеводородов с

увеличением глубины превращения за счет деструктивного самоалкилирования изобутана и продолжительности работы катализаторов в два и более раза. Полагая, что ЛКЦ катализаторов могут играть определяющую роль в реализации гидридного переноса протекающего в ходе алкилирования изобутана, можно предположить, что CCl_4 значительно легче, чем изобутан, активируется на поверхности сульфатированного диоксида циркония за счет того, что энергия связи C_{sp3} - Cl на 59 КДж/моль меньше энергии связи C_{sp3} - $H_{трет}$. Активированная молекула тетрахлорида углерода может выступать в качестве промежуточного интермедиата при отрыве гидрид-аниона от молекулы изобутана, например, так:

$$[Zr^{\delta+} \cdots Cl^{\delta-} \cdots CCl_3^{\delta+}] + \text{изо-}C_4H_{10} \rightarrow [Zr^{\delta+} \cdots Cl^{\delta-}] + CCl_3H + \text{трет-}C_4H_9^+$$

Таким образом, в проведении реакции алкилирования могут принимать участие и более слабые по кислотности места поверхности катализатора, что формально приводит к увеличению общего числа и силы центров, ответственных за протекание совместных превращений изобутана и бутенов. Снижение активационного барьера в присутствии CCl_4 хорошо подтверждается результатами проведения реакции на сульфатированном оксиде алюминия, практически не обладающего собственной активностью в алкилировании изобутана бутенами. Присутствие промотора позволяет проводить взаимодействие изобутана с бутенами с показателями алкилирования, соответствующими свойствам катализаторов на основе SZ.

По нашему мнению, вполне очевидно, что любой (жидкий или твердый) катализатор алкилирования прежде всего должен обеспечивать протекание гидридного переноса от молекул изобутана. При этом роль бренстедовской кислотности, которой обладают большинство катализаторов алкилирования, не является ясной для реализации стадий гидридного переноса в ходе алкилирования. В случае цирконийсульфатных систем протекание гидридного переноса может быть вполне определенно связано с действием ЛКЦ. В рамках настоящей работы мы и попытались сформировать ряд экспериментальных оснований для того, что бы считать, что определяющей стадией реакции алкилирования может являться взаимодействие изобутана с ЛКЦ. Часть таких оснований была получена в результате непосредственного изучения кислотных и каталитических свойств SZ-катализаторов, а также влияния некоторых соединений, вводимых в реакционную среду алкилирования. При этом было показано следующее:

1. Количественное доминирование ЛКЦ над БКЦ, находящихся на поверхности активных SZ-катализаторов алкилирования.

2. Ярко выраженное сверхстехиометрическое превращение изобутана и образование н-бутана на SZ-катализаторах. Факт непрерывного образования н-бутана сам по себе ставит под сомнение применимость классического механизма Шмерлинга, основанного на H^+-кислотности, для объяснения протекания процесса алкилирования изобутана бутенами в присутствии цирконийсульфатных катализаторов. Для объяснения такого характера превращений исходной изобутан-бутеновой смеси можно считать, что, по

крайней мере, в начальный момент процесса на катализаторе существуют условия предпочтительного активирования именно молекул изобутана. При этом н-бутан может являться продуктом переноса водорода от изобутана на н-бутены или крекинга олигомерных катионов C_{12}^{+} и др.

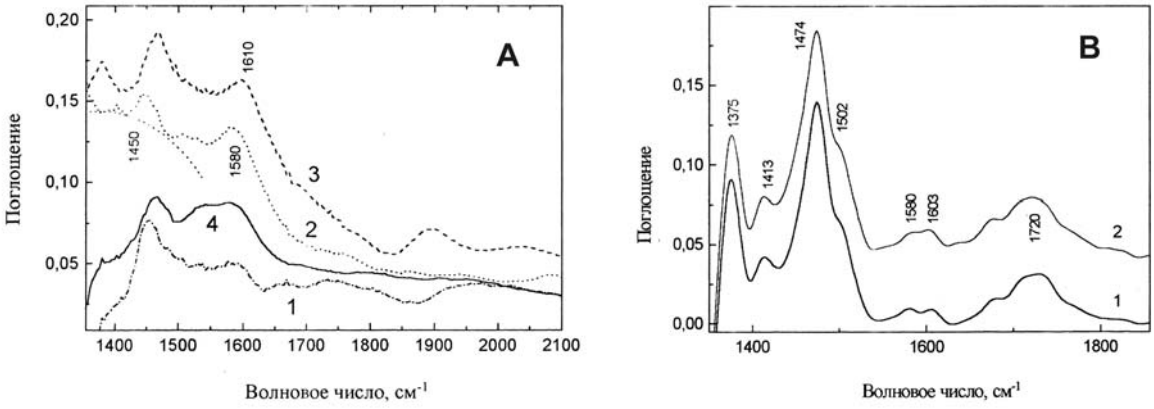

Рис. 10. ИК-спектры, полученные на различных стадиях синтеза образцов MZ (A) и MZS (B), а так же в результате их взаимодействия с изобутаном. A: 1 – после адсорбции ZrR_4, 2 – после обработки водородом, 3 – после адсорбции изобутана при 25°C, 4 – после адсорбции изобутана при 100°C; B: ИК-спектры после адсорбции изобутана при 25°C и различном времени контакта (1 – 10 мин., 2 – 60 мин.).

3. Блокировка ЛКЦ представляется наиболее убедительным объяснением высокой чувствительности цирконийсульфатных систем к влаге. Возможность активации тетрахлорида углерода на SZ также указывает на основополагающую роль ЛКЦ в ходе алкилирования, поскольку разложение CCl_4 под действием протонодонорных центров трудно себе представить.

Кроме этого, мы провели ряд специальных экспериментов с катализаторами на основе нанесенных на углеродный носитель ГПК $H_3PW_{12}O_{40}$ и $H_3PTiW_{11}O_{39}$, а также изучение модельных циркониевых систем методом инфракрасной спектроскопии in situ.

Превращение изобутан-бутенового сырья в присутствии системы $H_3PW_{12}O_{40}$/C, обладающей только сильной Бренстедовской кислотностью, протекало исключительно за счет олигомеризации бутенов. Катализатор на основе титансодержащей гетерополикислоты, для которой возможно проявление электронно-акцепторных свойств, оказался активным в реакции алкилирования.

Синтез и исследование модельных нанесенных циркониевыех систем проводились непосредственно в измерительной ячейке ИК-спектрометра (см. рис. 10). Таблетки аэросила пропитывались раствором тетранорборнила циркония (ZrR_4) в н-пентане. Затем проводилась обработка в водороде при температуре 200°C с целью получения поверхностных Zr-H соединений (образец MZ). Последующее добавление к образцу раствора серной кислоты в диэтиловом эфире приводило к получению на поверхности аэросила цирконийсульфатных комплексов (образец MZS).

Обработка водородом приводила к удалению с поверхности аэросила углеводородных компонентов и в ИК-спектре проявлялись полосы поглощения, соответствующие гидридным соединениям циркония, мостикового (1380-1450 $см^{-1}$) и терминального (1580 $см^{-1}$) типов. Контактирование полученного образца MZ с чистым изобутаном приводило к превращению последнего с образованием, как можно предположить, изобутена. На ИК-спектре системы после адсорбции изобутана при температуре 25°С в течение 10 мин хорошо видна полоса поглощения при 1610 $см^{-1}$, которую можно приписать комплексу олефина с катионом циркония (IV).

При взаимодействии образца MZ с серной кислотой (в ходе повторного эксперимента) гидридные комплексы циркония разрушались и в спектре появлялись полосы поглощения, которые могут быть отнесены к различным сульфат-содержащим фрагментам (1390 и 1400 $см^{-1}$). На спектре полученном после адсорбции изобутана на MZS-системе хорошо видны полосы поглощения в районе 1380-1450 $см^{-1}$, характерные для мостиковых гидридов циркония и аналогичные тем, что наблюдались при обработке водородом.

Результаты всех проведенных исследований позволяют заключить, что эффективные твердокислотные катализаторы алкилирования изобутана бутенами действительно должны характеризоваться наличием ЛКЦ. В случае цирконийсульфатных систем сила ЛКЦ характеризуется наличием поглощения адсорбированного CO в области 2195-2200 $см^{-1}$. Механизм действия ЛКЦ может быть сведен к активации изобутана на центрах, образованных катионом Zr^{4+} и имеющего в своем окружении сульфатные и пиросульфатные группы. При этом можно предложить простую механистическую трактовку протекания целевой реакции алкилирования в присутствии SZ-систем:

$$\text{изо-}C_4H_{10} + [\text{-S-O-Zr-}] \rightarrow \text{трет -}C_4H_9^+ + [\text{-S-O-Zr-H}] \qquad (1)$$

$$\text{трет-}C_4H_9^+ + C_4H_8 \rightarrow \text{изо-}C_8H_{17}^+ \qquad (2)$$

$$\text{изо-}C_8H_{17}^+ + [\text{-S-O-Zr-H}] \rightarrow \text{изо-}C_8H_{18} + [\text{-S-O-Zr-}] \qquad (3)$$

Если оказывается возможным акт прямой генерации трет-бутильного катиона из молекулы изобутана (уравнение (1)) процесс вовсе не должен носить цепной характер, поскольку сформировавшийся с участием молекулы бутена изоктильный катион (уравнение (2)) может присоединять гидрид-анион, уже образовавшийся из изобутана на стадии его активации. За счет этого же происходит и регенерация исходных ЛКЦ (уравнение (3)).

Однако, как и при традиционной карбений-ионной схеме алкилирования, изоктильные катионы $C_8H_{17}^+$ могут участвовать в продолжении роста цепи и, присоединяя молекулы бутенов, приводить к образованию более тяжелых катионов C_{12}^+, C_{16}^+ и соответствующих алкенов. Эти карбениевые ионы, как уже хорошо известно, могут подвергаться крекингу, участвовать в других вторичных процессах, и таким образом определять протекание характерных для алкилирования реакций перераспределения углерода и водорода с образованием легких изоалканов C_5-C_7 и высокомолекулярных, обедненных водородом соединений.

Для того чтобы попытаться выявить процессы ответственные за дезактивацию SZ-катализаторов в реакции алкилирования методами ИК- и

УФ-спектроскопии были исследованы адсорбированные на поверхности катализаторов продукты, образовавшиеся в ходе алкилирования. С этой целью были проведены каталитические испытания нанесенной системы SZS различной продолжительности (0,5, 1, и 6 часов) с тем, что бы получить образцы катализаторов на разных стадиях дезактивации (SZS-0,5,SZS-1, SZS-6).

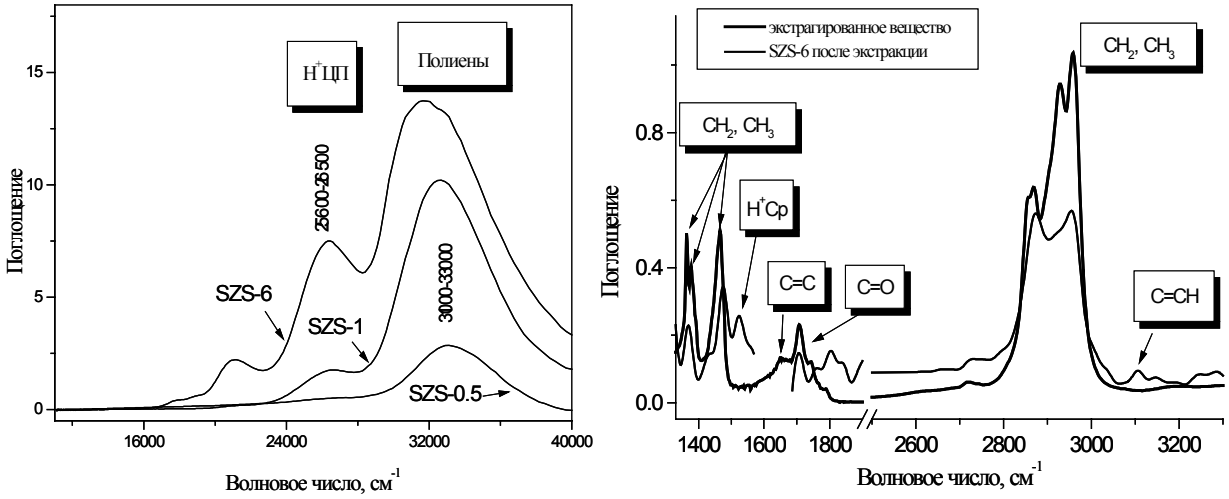

Рис. 11. Идентификация природы соединений на поверхности дезактивированных SZS-катализаторов по данным УФ-Вид и ИК-спектроскопии.

Реакция алкилирования на образцах SZS-0,5 и SZS-1 была прекращена при полном превращении бутенов и выходе алкилата 1,9-2,0 г на г превращенных бутенов. По истечении шести часов произошло практически полное падение активности катализатора в алкилировании и наблюдалось протекание только превращений бутенов.

Как видно из данных, представленных на рис. 11, уже на начальном этапе алкилирования быстро образуются углеводородные соединения полиеновой, а так же алкилциклопентадиенильной (АЦПД) природы и по мере дезактивации катализатора их поверхностные концентрации увеличиваются. Эти продукты практически не экстрагируются диэтиловым эфиром и являются прочно связанными с поверхностью катализатора. Исходя из этого, в качестве основной причины дезактивации SZ-систем можно считать необратимое взаимодействие ЛКЦ с сильноосновными ненасыщенными углеводородными молекулами.

Учитывая природу исследованных катализаторов, можно дополнительно высказать предположение, что под действием АЦПД не исключена перестройка отдельных фрагментов их поверхности с образованием циклопентадиенильных комплексов циркония, которые, как известно, могут выступать в качестве сильных центров полимеризации алкенов. Именно за счет такой трансформации, даже на полностью дезактивированных в процессе алкилирования SZ-катализаторах, может сохраняться высокая степень превращения бутенов.

Кажется ясным, что формирование сильноненасыщенных углеводородных соединений типа полиенов и алкилциклопентадиенов в

условиях кислотно-основного катализа не может быть представлено иначе, как в виде сочетания последовательно протекающих процессов олигомеризации и крекинга углеводородных молекул. При этом можно предполагать реализацию схемы дезактивационных превращений, связанную с отрывом гидрид-иона не только от изобутана, но и от бутенов, а также других алкенов, образующихся

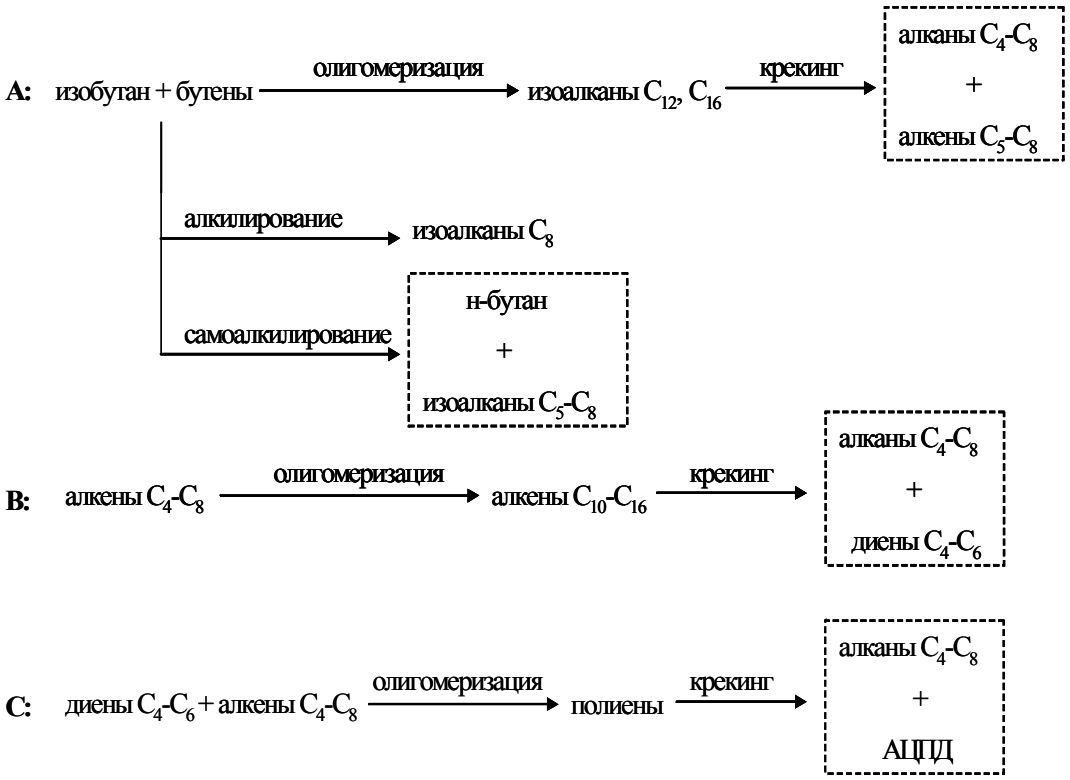

Рис. 12. Схема возможных направлений образования целевых и побочных продуктов в ходе алкилирования изобутана бутенами на цирконийсульфатных катализаторах

in situ в ходе алкилирования. В этом случае в качестве промежуточных активных частиц будут выступать катионы аллильного типа, взаимодействие которых с другими ненасыщенными молекулами действительно может сопровождаться перераспределением углерода и водорода с образованием изоалкановых, полиеновых и алкилциклопентадиеновых углеводородных продуктов. На рис. 12 представлена общая схема направлений образования целевых и побочных продуктов в ходе алкилирования изобутана бутенами на цирконийсульфатных катализаторах, сформированная на основании результатов всех проведенных в рамках данной работы исследований.

В качестве заключения, хотелось бы высказать мнение, что основная проблема стабильного проведения алкилирования в присутствии твердых катализаторов, в частности цирконийсульфатных, состоит в возможности протекания независимых от изобутана превращений бутенов под действием тех же активных центров, что и требуются для протекания целевой реакции, а именно ЛКЦ. Практически важным подтверждением этому является то, что для успешного проведения алкилирования совершенно необходимо поддержание высокого соотношения изобутана к бутенам в зоне реакции, предварительное

насыщение катализатора чистым изобутаном, т.е. обеспечение условий, максимально способствующих активации на катализаторе именно исходного изоалкана.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Проведена оптимизация основных стадий получения массивного сульфатированного диоксида циркония методом осаждения применительно к условиям жидкофазной реакции алкилирования изобутана бутенами. Показано, что наилучшее сочетание активности и селективности обеспечивается катализаторами, в фазовом составе которых преобладает моноклинная модификация ZrO_2, а количество сульфатной серы составляет 1,2-1,4 единицы от формального монослойного покрытия.
2. По данным метода термогравиметрического анализа классифицированы цирконийсульфатные соединения, образующиеся на поверхности катализаторов. Показано, что формирование каталитической активности SZ может быть связано с разложением наименее термически устойчивой формы поверхностных сульфатов при 550-600°C.
3. По данным инфракрасных спектров катализаторов, полученных после прокаливания при 550-600°C, показано, что в структуру активных центров цирконийсульфатных систем могут входить пиросульфатные комплексы циркония.
4. Разработана методика синтеза SZ, нанесенного на силикагель и оксид алюминия. Нанесение сульфатированного диоксида циркония на силикагель или оксид алюминия в количестве около 10-20 мас% в расчете на ZrO_2 позволяет получать катализаторы реакции алкилирования изобутана бутенами, не уступающие по своей активности и селективности жидким кислотам.
5. Методом электронной микроскопии показано, что развитие процесса алкилирования в случае нанесенного SZ, так же как и для массивного, связано с формированием на поверхности катализатора фаз кристаллического сульфатированного диоксида циркония.
6. Изучение кислотных свойств образцов массивного и нанесенного SZ методом инфракрасной спектроскопии адсорбированного монооксида углерода выявило доминирование ЛКЦ над БКЦ на поверхности полученных катализаторов. Более однородное распределение кислотных центров нанесенного катализатора на основе силикагеля обеспечивает высокоселективное протекание алкилирования с показателями, не уступающими протеканию реакции в присутствии жидких кислот.
7. Показано, что наиболее эффективное протекание алкилирования изобутана бутенами на цирконийсульфатных катализаторах обеспечивается проведением реакции в безградиентных условиях при массовой скорости подачи бутенов 0,05-0,2 час$^{-1}$ и температуре 40°C.
8. Показано влияние добавок тетрахлорида углерода при алкилировании изобутана бутенами на сульфатированных оксидах циркония и

алюминия. Обнаруженный эффект промотирования каталитических свойств дает дополнительные возможности для создания новых процессов алкилирования, основанных на использовании сульфатированных оксидов металлов в качестве катализаторов.

9. На основе анализа собственных и литературных данных обоснована ключевая роль ЛКЦ в реализации реакций отрыва и переноса гидрид-иона при протекании алкилирования изобутана бутенами на твердых катализаторах. Методом ИК-спектроскопии показано, что действие ЛКЦ типа Zr^{4+}в ходе реакции алкилирования на SZ-катализаторах, может быть основано на прямой активации изобутана за счет образовании гидридных комплексов циркония. Это позволяет рассматривать протекание целевой реакции алкилирования как обычный трехстадийный процесс с началом, ростом и обрывом цепи и не требующий постоянного возобновления трет-бутилкатиона.
10. В результате ИК- и УФ-исследований поверхности дезактивированных SZ-катализаторов показано, что в ходе алкилирования образуются углеводородные соединения полиеновой и циклопентадиеновой природы, которые и могут служить причиной быстрой дезактивации данных систем.
11. Предложена общая схема образования целевых и побочных продуктов при алкилировании изобутана бутенами на цирконийсульфатных катализаторах, включающая и сильноненасыщенные соединения, которые определяют развитие дезактивационных процессов. В соответствии с предлагаемой схемой в качестве основной проблемы стабильного проведения алкилирования в присутствии цирконийсульфатных катализаторов следует рассматривать возможность протекания независимых от изобутана превращений бутенов под действием тех же активных центров, что и требуются для протекания целевой реакции, в частности ЛКЦ.

Основные результаты диссертации представлены в следующих публикациях:

1. Paukshtis E.A., Duplyakin V.K., Finevich V.P., Lavrenov A.V., Kirilov V.L. Kuznetsova L.I., Likholobov V.A., Bal'zhinimaev B.S. / Mechanism of Iso-butane Alkylation by Butenes over $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_3PTiW_{11}O_{39}$ and Zr Supported Catalysts. // Proc. 12th International Congress on Catalysis. Stud. Surf. Sci. Catal. - 2000. - V. 130. - P. 2543-2548.
2. Перелевский Е.В., Лавренов А.В., Финевич В.П., Паукштис Е.А., Дуплякин В.К., Бальжинимаев Б.С. / Конструирование нанесенного катализатора алкилирования изобутана бутенами на основе сульфатированного оксида циркония. // Российская конференция "Актуальные проблемы нефтехимии": Сборник тезисов. – М., 2001. - с. 155.
3. Лавренов А.В., Финевич В.П., Паукштис Е.А., Дуплякин В.К., Бальжинимаев Б.С. / Алкилирование изобутана бутенами на

цирконийсульфатных катализаторах. // Материалы научной молодежной конференции “Молодые ученые на рубеже третьего тысячелетия”. - Омск: Издательство ОмГПУ, 2001. - с. 172-174.

4. Лавренов А.В., Уржунцев Г.А., Дуплякин В.К. / Промотирование каталитических свойств сульфатированных оксидов циркония и алюминия тетрахлоридом углерода. // Материалы Всероссийской заочной конференции “Катализ в биотехнологии, химии и химических технологиях”. - Тверь: Издательство ТГТУ, 2002. - с. 62-66.
5. Lavrenov A.V., Paukshtis E.A., Duplyakin V.K., Bal’zhinimaev B.S. / Studies of sulfated zirconia catalysts deactivated in alkylation of isobutane with butenes. // Russian-Dutch Workshop “Catalysis for sustainable development”: Abstrcts. - Novosibirsk, 2002. - P. 291.
6. Лавренов А.В., Паукштис Е.А., Дуплякин В.К., Бальжинимаев Б.С. / Представления о механизме алкилирования изобутана бутенами на цирконийсульфатных катализаторах. // VI Российская конференция “Механизмы каталитических реакций”: Сборник тезисов. - М., 2002. - Т. 2. - с. 211-212.
7. Лавренов А.В., Уржунцев Г.А., Паукштис Е.А., Дуплякин В.К., Бальжинимаев Б.С. / Промотирование каталитических свойств сульфатированных оксидов циркония и алюминия тетрахлоридом углерода. // Журнал прикладной химии. – 2002. - Т. 75. - № 11. - с.1864-1868.
8. Лавренов А.В., Паукштис Е.А., Дуплякин В.К., Бальжинимаев Б.С. / Разработка твердокислотного катализатора алкилирования изобутана бутенами. // 1-я Международная школа-конференция молодых ученых по катализу “Каталитический дизайн – от исследований на молекулярном уровне к практической реализации”: Сборник тезисов. - Новосибирск, 2002. - с. 65-66.
9. Лавренов А.В., Перелевский Е.В., Финевич В.П., Зайковский В.И., Паукштис Е.А., Дуплякин В. К., Бальжинимаев Б. С. / Алкилирование изобутана бутенами на цирконийсульфатных катализаторах // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76. - № 4. – С. 570-578.
10. Лавренов А.В., Финевич В.П. / Закономерности получения сульфатированного диоксида циркония для каталитического алкилирования изобутана бутенами. // Материалы Всероссийской научной молодежной конференции “Под знаком ”Сигма”. - Омск, 2003. - с. 74.
11. Лавренов А.В., Финевич В.П., Кирилов В.Л., Паукштис Е.А., Дуплякин В.К., Бальжинимаев Б.С. / О механизме реакции алкилирования изобутана бутенами на цирконийсульфатных катализаторах // Нефтехимия. – 2003. – Т. 43. -№ 5. – С. 361-365.