

На правах рукописи



Шуткина Ольга Викторовна

**ГИДРОАЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА АЦЕТОНОМ
НА БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

02.00.15 – кинетика и катализ

02.00.13 – нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Москва – 2014

Работа выполнена в лаборатории кинетики и катализа кафедры физической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова и в лаборатории катализаторов нефтехимических процессов Института нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева Российской академии наук.

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор

Иванова Ирина Игоревна

кандидат химических наук, доцент

Пономарева Ольга Александровна

Официальные оппоненты:

доктор технических наук

Мортиков Евгений Сергеевич

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,

главный научный сотрудник лаборатории разработки и исследования полифункциональных катализаторов

доктор химических наук, профессор

Лебедева Ольга Евгеньевна

Белгородский государственный национальный исследовательский университет, декан биолого-химического факультета

Ведущая организация:

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

Защита состоится "20" июня 2014 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 501.001.90 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 199991, г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет, ауд. 446.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке МГУ имени М.В.Ломоносова по адресу: г. Москва, Ломоносовский проспект, д. 27.

Автореферат диссертации размещен на сайте химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (<http://www.chem.msu.ru>) и на сайте ВАК (<http://vak.ed.gov.ru>).

Автореферат разослан «18» апреля 2014 года.

И.о. учёного секретаря
диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор



Годунов И.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В настоящее время в нефтехимической промышленности кумол (изопропилбензол) получают алкилированием бензола пропиленом на катализаторах Фриделя-Крафтса, нанесенной на кизельгур фосфорной кислоте и цеолитах. Мировые мощности производства кумола превышают 8 млн тонн в год, в том числе в России – 600 тысяч тонн в год. Более 90% получаемого кумола используется в производстве фенола, который является прекурсором для получения пластиков (бисфенола А), фенол-формальдегидных смол, капролактама, лекарств и т.д. В связи с увеличением потребности в таких продуктах производство фенола ежегодно увеличивается на 10%. В качестве сопутствующего продукта кумольного способа получения фенола образуется ацетон (на каждую тонну фенола приходится 0,62 тонны ацетона). Однако даже в настоящее время ацетон не находит эквивалентного фенолу рынка сбыта, а с увеличением потребления последнего проблема утилизации ацетона неизбежно выйдет на новый уровень.

Кроме того, дополнительный приток ацетона планируется из биотопливной индустрии. Так, содержание ацетона в побочных продуктах синтеза биобутанола составляет 45-48%. Таким образом, рост производства биобутанола будет сопровождаться увеличением производства ацетона. С вводом в эксплуатацию новых заводов по получению биотоплива проблема перепроизводства ацетона встанет еще более остро.

Все это делает актуальной проблему разработки новых высокоэффективных и экологических процессов переработки ацетона в углеводороды, являющиеся ценным нефтехимическим сырьем. В этом отношении наиболее перспективным представляется использование ацетона в процессе получения кумола путем восстановительного алкилирования бензола ацетоном. Реализация этого способа получения кумола позволит заменить традиционно используемый пропилен в качестве алкилирующего агента и высвободить мощности по пропилену, востребованному в синтезе полипропилена, пластмасс, каучуков и т.д. Кроме того, синтез кумола из бензола и ацетона обеспечит независимость кумольного процесса получения фенола от пропилена, получаемого при крекинге сырой нефти и пиролизе бензиновых фракций, что представляет особый интерес в связи с ограниченностью запасов нефти.

Цели и задачи работы

Цель работы заключалась в разработке нового одностадийного способа получения кумола гидроалкилированием бензола ацетоном в присутствии высокоэффективного твердого катализатора.

Для достижения поставленной цели предполагалось решить следующие задачи:

- провести кинетический анализ процесса гидроалкилирования бензола ацетоном и установить основные маршруты, ведущие к образованию целевых и побочных продуктов реакции;
- разработать катализатор селективного гидрирования ацетона в присутствии бензола;
- разработать катализатор селективного алкилирования бензола изопропанолом в присутствии ацетона;
- создать на основе разработанных гидрирующего и алкилирующего компонентов высокоэффективную бифункциональную каталитическую систему для процесса гидроалкилирования бензола ацетоном, позволяющую получать кумол с высокими селективностью и выходом;
- определить условия проведения процесса.

Научная новизна

Впервые проведено систематическое исследование реакции гидроалкилирования бензола ацетоном в присутствии бифункциональных катализаторов, содержащих металлический и кислотный компоненты. Установлена последовательность образования целевых продуктов реакции – кумола и диизопропилбензолов, а также побочных продуктов, включающих циклогексан, мезитилоксид, метилизобутилкетон, мезитилен, изобутилен, уксусную кислоту и третбутилбензол. Предложен металлический компонент катализатора, содержащий медь на силикагеле, позволяющий селективно гидрировать ацетон до изопропилового спирта в присутствии бензола. Найден кислотный компонент катализатора на основе цеолита ВЕА, обеспечивающий селективное получение кумола и диизопропилбензолов. Установлено принципиальное значение послойного расположения металлосодержащего и кислотного компонентов для стабильной и селективной работы бифункциональной каталитической системы. На основании полученных данных разработан новый высокоэффективный бифункциональный катализатор синтеза кумола из бензола и ацетона и установлены параметры проведения процесса, обеспечивающие высокий выход целевых продуктов.

Практическая значимость результатов

Предложен способ селективного получения кумола – ценного продукта нефтехимического синтеза, путем гидроалкилирования бензола ацетоном в присутствии бифункционального катализатора. Разработан высокоэффективный катализатор этого процесса, включающий медьсодержащий и цеолитный компоненты и обеспечивающий

селективность по кумолу 84% при конверсии ацетона 98%. Реализация предложенного способа позволит решить проблему утилизации ацетона в кумольном производстве.

Положения, выносимые на защиту:

- кинетический анализ гидроалкилирования бензола ацетоном на бифункциональном катализаторе;
- выбор гидрирующего компонента катализатора;
- выбор алкилирующего компонента катализатора;
- результаты по способу селективного получения кумола и диизопропилбензолов.

Апробация работы

Материалы диссертации были представлены на 18, 19, 20-ой Международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (г. Москва, Россия, 2011, 2012, 2013 гг.), 6-ой Всероссийской цеолитной конференции (г. Звенигород, Россия, 2011 г.), 1-ом Российском конгрессе по катализу «Роскатализ» (г. Москва, Россия, 2011 г.), 10-ой конференции молодых ученых по нефтехимии (г. Звенигород, Россия, 2011 г.), 15th International Congress on Catalysis (Munich, Germany, 2012), Symposium in honour of F.R. Ribeiro «Catalysis: From the Active Site to the Process» (Lisboa, Portugal, 2012), 30-ом Всероссийском симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Московская обл., Россия, 2012 г.), 17th International Zeolite Conference (Moscow, Russia, 2013).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 13 печатных работ: 2 статьи в рецензируемых научных журналах, 1 патент РФ и 10 тезисов докладов на международных и российских конференциях.

Объём и структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, основных результатов и выводов, списка сокращений, а также списка цитируемой литературы. **Во введении** обоснована актуальность работы, сформулированы основные цели и задачи исследования, показана научная новизна работы, практическая значимость работы и указана апробация.

Обзор литературы состоит из трех разделов. В первом разделе рассмотрены катализаторы, используемые при гидроалкилировании бензола ацетоном, а также влияние каталитических параметров на показатели процесса. Во втором и третьем разделе проводится обзор основных стадий процесса получения кумола из бензола и ацетона: гидрирование ацетона до изопропанола и алкилирование бензола изопропиловым спиртом соответственно. В этих разделах приводятся используемые для каждой из стадий катализаторы, обсуждаются механизмы и влияние условий проведения каталитических экспериментов.

В экспериментальной части изложены методики приготовления катализаторов и описаны методы их исследования. Обсуждение результатов состоит из шести разделов, посвященных кинетическому исследованию процесса гидроалкилирования бензола ацетоном, поиску гидрирующего и алкилирующего компонентов катализатора, созданию бифункциональной каталитической системы, выбору условий проведения процесса и сопоставлению полученных результатов с литературными данными.

Работа изложена на 115 страницах машинописного текста, содержит 51 рисунок и 21 таблицу. Список литературы включает 116 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1 Объекты и методы исследования

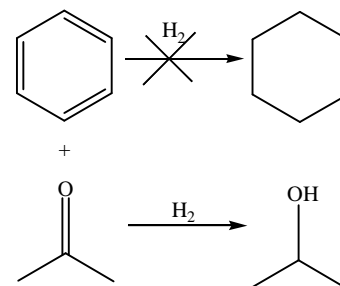
В работе исследовали каталитические системы на основе металлсодержащих оксидных катализаторов, хромита меди и цеолитов. В качестве носителей для нанесенных металлсодержащих катализаторов использовали силикагель КСКГ (300 м²/г, размер пор 100 Å) химического завода имени Л.Я. Карпова. Металлы наносили методом пропитки по влагоемкости из водных растворов соответствующих солей. Полученные образцы высушивали, а затем окисляли в токе воздуха при 400 °С. Восстановление металлов проводили в токе водорода непосредственно перед каталитическим экспериментом. Образцы обозначены как xM/SiO₂, где M = Ru, Pt, Ni и Cu, а «x» – содержание металла. Хромит меди (CuCr₂O₄·CuO) получали двухстадийным методом, включающим взаимодействие водных растворов нитрата меди и хромата аммония с аммиаком и последующее разложение осадка основного хромата меди при 550 °С в течение 6 часов. Цеолитные катализаторы структурных типов MOR, FAU, BEA и MFI были предоставлены компанией Zeolyst. Кислотные формы цеолитов получали путем прокаливания NH₄-форм в токе воздуха при 550 °С. Медьсодержащие формы цеолитов (Cu/MOR) готовили методом ионного обмена NH₄⁺-формы в 0.1 М растворе Cu(CH₃COO)₂ и последующего окисления в токе воздуха при 550 °С и восстановления в токе водорода при 470 °С.

Химический состав полученных образцов определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Фазовый состав образцов оценивали с помощью рентгенофазового анализа (РФА). Размер частиц металла определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Пористую структуру образцов изучали методом низкотемпературной адсорбции азота. Кислотно-основные свойства исследовали методом термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД NH₃). Окислительно-восстановительные свойства металлсодержащих катализаторов изучали методом термопрограммированного восстановления водородом (ТПВ H₂).

Каталитические эксперименты проводили в проточной установке с неподвижным слоем катализатора при давлении 0,1-3 МПа, в интервале температур 100-230 °С, массовой скорости подачи сырья в диапазоне 0,5-15 ч⁻¹ и мольном составе реакционной смеси C₆H₆:C₃H₆O = 0–9. Продукты реакции анализировали методом газо-жидкостной хроматографии. Идентификацию продуктов реакции проводили методом хромато-масс-спектрометрии, а также путём сопоставления с эталонными веществами.

2 Выбор гидрирующего компонента катализатора

Для выбора гидрирующего компонента бифункциональной каталитической системы необходимо было найти катализаторы, способные селективно гидрировать С=О связь в ацетоне, не затрагивая двойные связи бензола. С этой целью были приготовлены и исследованы Ru-, Pt-, Ni- и Cu-содержащие системы, нанесенные на силикагель, а также катализатор на основе хромита меди.



2.1 Физико-химические свойства катализаторов гидрирования ацетона

Основные характеристики металлосодержащих катализаторов представлены в табл. 1. Концентрация металла в нанесенных Pt- и Ru-содержащих образцах составляла 1 мас.%, в то время как для менее активных Ni- и Cu-содержащих катализаторов концентрация металла увеличена до 5-7 мас.%. Все нанесенные каталитические системы характеризуются высокими значениями площади поверхности, которая лишь незначительно снижается по сравнению с исходным носителем (Табл. 1).

Таблица 1 – Физико-химические свойства катализаторов гидрирования ацетона

Образец	Содержание металла, мас. %	S _{пов.} , м ² /г	T _{max} [*] восстановления, °С	a (H ₂) [*] , ммоль/г	H ₂ /металл	
					Теор.	Эксп.
1Ru/SiO ₂	1,0	280	165	0,38	2,0	3,9
1Pt/SiO ₂	0,9	290	-	0,01	2,0	0,2
7Ni/SiO ₂	6,8	270	401	2,66	1,0	2,3
6Cu/SiO ₂	5,5	270	283	0,88	1,0	1,0
CuCr ₂ O ₄ ·CuO	40,8	13	216	8,04	1,0	1,2

* по данным ТПВ H₂

Катализатор на основе хромита меди по данным рентгенофазового анализа (рис. 1) представляет собой смесь хромита меди и оксида меди, причем химический состав этой смеси соответствует практически эквимольному соотношению фаз. Исследование этого образца методом низкотемпературной адсорбции азота (табл. 1) указывает на очень низкую площадь поверхности (13 м²/г), что характерно для кристаллического хромита меди.

Исследование окислительно-восстановительных свойства металлосодержащих катализаторов методом ТПВ H_2 (рис. 2, табл. 1) показало, что для большинства образцов наблюдается один пик, который может быть отнесен к восстановлению соответствующего оксида до металла. Количество водорода, поглощенное медьсодержащим образцом, хорошо соответствует количеству водорода, необходимому для восстановления меди (табл. 1). Напротив, в случае $1Ru/SiO_2$ и $7Ni/SiO_2$ наблюдаются завышенные значения. Полученные результаты могут быть объяснены существованием на поверхности частичек рутения в состоянии Ru^{6+} , либо образованием в ходе окислительной обработки оксида металла в высокой степени окисления RuO_4 . В случае Ni/SiO_2 избыточное поглощение H_2 может быть связано с окклюзией водорода восстановленным никелем.

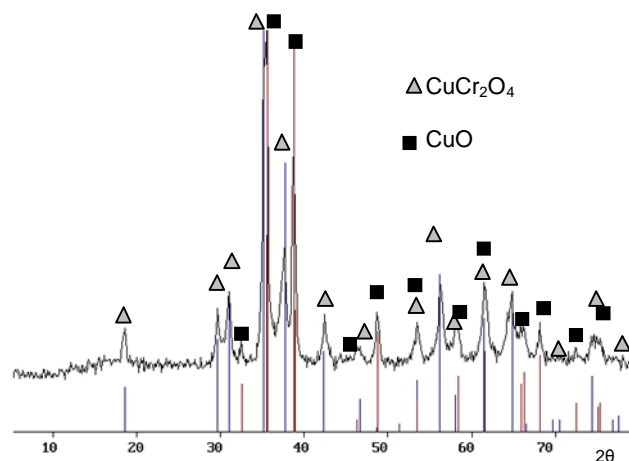


Рисунок 1 – Дифрактограмма образца $CuCr_2O_4 \cdot CuO$ с отмеченными рефлексами $CuCr_2O_4$ и CuO

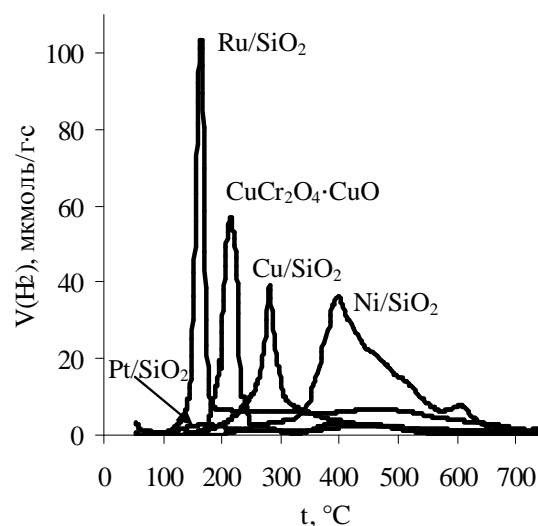


Рисунок 2 – Кривые ТПВ H_2 катализаторов

Для образца, содержащего хромит меди, на кривой ТПВ H_2 наблюдается два пика (рис. 2). Пик в области $200\text{ }^\circ\text{C}$ относится к восстановлению оксида меди до металлической меди ($CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O$), а широкий пик в области $400\text{ }^\circ\text{C}$ – двухстадийному восстановлению хромита меди ($2CuCr_2O_4 + H_2 \rightarrow Cu_2Cr_2O_4 + Cr_2O_3 + H_2O$, $Cu_2Cr_2O_4 + H_2 \rightarrow 2Cu + Cr_2O_3 + H_2O$).

На кривой восстановления образца Pt/SiO_2 наблюдается два широких пика очень низкой интенсивности, при этом количество водорода, пошедшее на восстановление образца гораздо меньше теоретически необходимого для восстановления оксида платины до металла (табл. 1). Данный факт может быть связан с частичным восстановлением PtO_2 при комнатной температуре в ходе ТПВ-анализа.

Сопоставление температур максимумов на кривых ТПВ H_2 (рис. 2, табл. 1) показывает, что способность к восстановлению увеличивается в следующем ряду катализаторов: $Ni/SiO_2 < Cu/SiO_2 < CuCr_2O_4 \cdot CuO < Ru/SiO_2 < Pt/SiO_2$. Полученные

результаты определяли выбор температур восстановления катализаторов перед каталитическим экспериментом.

2.2 Гидрирование ацетона в присутствии бензола на металлсодержащих катализаторах

Результаты каталитических экспериментов по гидрированию ацетона в присутствии бензола на 1Ru/SiO₂, 1Pt/SiO₂, 7Ni/SiO₂, 6Cu/SiO₂ и CuCr₂O₄·CuO представлены в табл. 2. Наблюдаемые продукты реакции можно разделить на три группы:

- продукты гидрирования бензола (циклогексан и циклогексен);
- продукты гидрирования ацетона и последующей дегидратации (изопропанол и пропилен);
- продукты конденсации ацетона (метилизобутилкетон и метилизобутилкарбинол).

Таблица 2 – Гидрирование смеси бензола и ацетона на металлсодержащих катализаторах (170 °С, 0,1 МПа, массовая скорость подачи сырья 4 ч⁻¹, мольное соотношение сырье:Н₂ = 1:1,2, С₃Н₆О:С₆Н₆ = 1:4)

Катализатор	1Pt/SiO ₂	1Ru/SiO ₂	7Ni/SiO ₂	CuCr ₂ O ₄ ·CuO	6Cu/SiO ₂
Конверсия, %					
ацетона	24,7	0	36,4	38,9	47,4
бензола	2,8	<0,1	7,2	0	0
Селективность по изопропанолу, мас. %	62,0	0	47,0	90,9	97,1
Селективность по продуктам превращения ацетона, мас. %					
пропилен	0	0	0	0,7	0
изопропанол	100	0	97,3	90,9	97,1
метилизобутилкетон	0	0	2,1	5,3	2,1
метилизобутилкарбинол	0	0	0,6	3,1	0,8

Все исследуемые образцы за исключением 1Ru/SiO₂ оказались активными катализаторами гидрирования смеси бензола и ацетона. Анализ селективности гидрирования (табл. 2) показывает, что 1Pt/SiO₂ и 7Ni/SiO₂ катализируют превращение обоих субстратов, в то время как Cu-содержащие катализаторы селективно гидрируют связь С=О в молекуле ацетона. Следует отметить, что на Cu-содержащих катализаторах были обнаружены небольшие количества продуктов конденсации – метилизобутилкетон и метилизобутилкарбинол. Содержание этих продуктов значительно выше на CuCr₂O₄·CuO, что, видимо, связано с присутствием на этом катализаторе кислотных центров (40 мкмоль/г), которые могут инициировать конденсацию ацетона.

Таким образом, среди изученных катализаторов наиболее активным и селективным в гидрировании ацетона оказался образец 6Cu/SiO₂.

2.3 Влияние содержания меди на гидрирование ацетона на $x\text{Cu}/\text{SiO}_2$

Для исследования влияния содержания меди была приготовлена серия катализаторов Cu/SiO_2 с содержанием металла 2–27 мас. %. Полученные катализаторы были охарактеризованы методами ТПВ H_2 и ПЭМ (рис. 3-4, табл. 3).

Таблица 3 – Физико-химические свойства нанесенных медных катализаторов

Образец	2Cu/SiO ₂	4Cu/SiO ₂	6Cu/SiO ₂	11Cu/SiO ₂	17Cu/SiO ₂	27Cu/SiO ₂
Содержание меди, мас.%	1,9	4,0	5,5	10,6	16,6	27,3
Размер частиц, нм	1-2	1-2	1-3	1-11	1-13	2-14
a (H ₂), ммоль/г	0,30	0,68	0,88	1,63	2,63	7,71
a (H ₂)/a (Cu)	1,0	1,1	1,0	1,0	1,0	1,8

Для образцов с содержанием Cu от 2 до 6 мас.% на кривых ТПВ наблюдается 1 пик при 280°C (рис. 3). Увеличение содержания меди до 11-17 мас. %, приводит к появлению второго пика при температуре около 320 °C. Дальнейшее увеличение содержания меди в образце сопровождается появлением третьего пика в высокотемпературной области и уширением всех пиков. Полученные данные могут быть связаны с ростом размера частиц меди при увеличении содержания металла в образце. Анализ микрофотографий ПЭМ подтверждает это предположение (рис. 4, табл. 3): в образцах с содержанием меди меньше 11 мас.% размер частиц металла составляет 1-3 нм и увеличивается до 10-14 нм с ростом содержания меди.

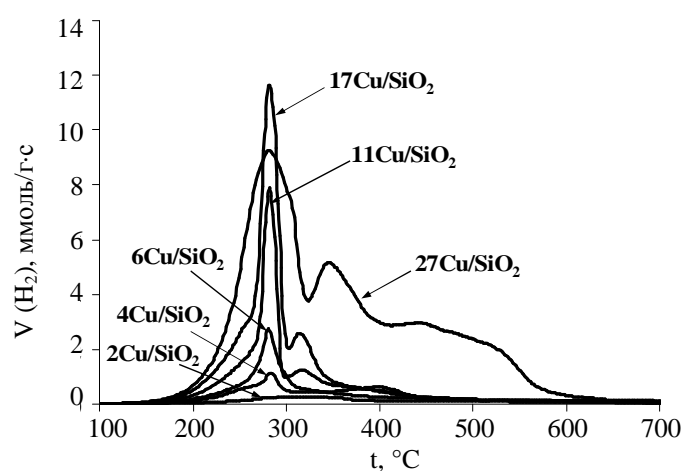


Рисунок 3 – Кривые ТПВ H_2 медьсодержащих образцов

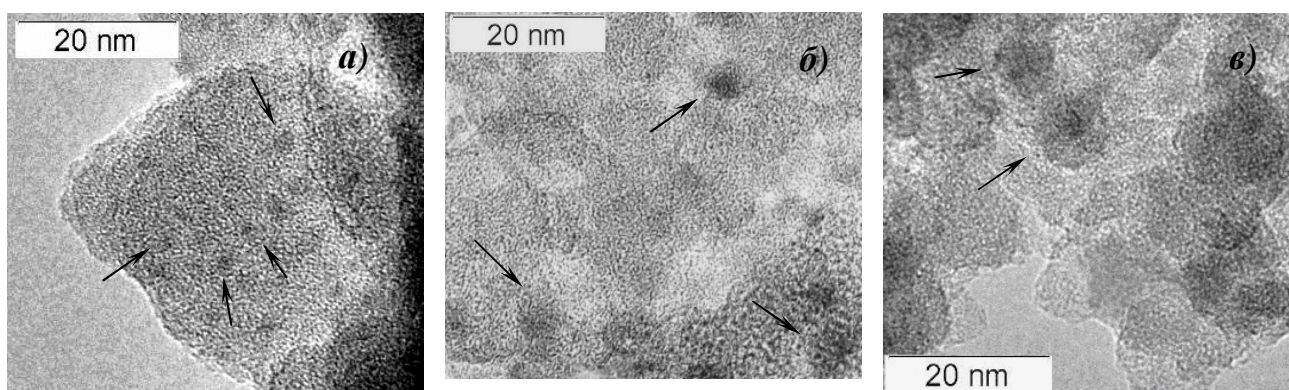


Рисунок 4 – Микрофотографии образцов $4\text{Cu}/\text{SiO}_2$ (а), $11\text{Cu}/\text{SiO}_2$ (б), $27\text{Cu}/\text{SiO}_2$ (в)

Результаты по гидрированию ацетона на катализаторах с разным содержанием меди представлены в табл. 4. Образец 2Cu/SiO₂ имеет низкую каталитическую активность (конверсия ацетона – 1%). Увеличение содержания меди до 11 мас.% приводит к увеличению конверсии ацетона до ~50%. При этом селективность по изопропанолу увеличивается до 98%. Дальнейшее увеличение содержания металла не приводит к существенному изменению активности образцов, однако селективность образования изопропанола незначительно уменьшается.

Таблица 4 – Гидрирование ацетона на Cu/SiO₂ катализаторах (170 °С, 0,1 МПа, массовая скорость подачи сырья 2,5 ч⁻¹, мольное соотношение C₃H₆O:H₂ = 1:1,2)

Гидрирующий компонент	2Cu/SiO ₂	4Cu/SiO ₂	6Cu/SiO ₂	11Cu/SiO ₂	17Cu/SiO ₂	27Cu/SiO ₂
Конверсия ацетона, %	1,0	23,6	41,2	48,9	48,4	53,0
Селективность, мас. %						
изопропанол	24,0	97,5	98,4	98,3	98,0	93,5
метилизобутилкетон	7,1	1,5	1,3	1,2	1,4	4,3
метилизобутил-карбинол	6,4	0,4	0,3	0,5	0,6	2,2
мезитилоксид	62,5	0,6	0	0	0	0

На основании полученных данных в качестве гидрирующего компонента для бифункционального катализатора был выбран образец 11Cu/SiO₂. Стоит отметить, что при использовании образца 11Cu/SiO₂ при повышении давления до 3 МПа конверсия ацетона увеличивается до 97% при сохранении высокой селективности по изопропанолу (98,5%).

В дальнейшем тексте число 11 образца 11Cu/SiO₂ опускается, и этот катализатор обозначается как Cu/SiO₂.

3 Кинетическое изучение реакции гидроалкилирования бензола ацетоном, последовательность образования продуктов

С целью установления основных маршрутов реакции, ведущих к целевым и побочным продуктам гидроалкилирования, в работе изучали кинетику превращения бензола и ацетона в присутствии водорода на бифункциональной каталитической системе, содержащей механическую смесь Cu/SiO₂ и цеолита MOR. Каталитические эксперименты проводили при 200 °С, 3 МПа, мольном соотношении C₃H₆O:C₆H₆:H₂=(1:1):1,2 и массовых скоростях подачи сырья 0,5 - 15 ч⁻¹. В ходе превращений были обнаружены следующие основные продукты реакции: изопропанол, пропилен, изобутилен, уксусная кислота, мезитилоксид (МО) и его изомер (изо-МО), метилизобутилкетон (МИБК), алифатические углеводороды состава C₆H₁₂,

кумол, диизопропилбензолы (ДИПБ), мезитилен и третбутилбензол (ТББ). Зависимости выходов этих продуктов от конверсии ацетона приведены на рис. 5.

Ход кривых выхода (рис. 5) указывает на то, что к первичным продуктам реакции следует отнести изопропанол, МО и изо-МО, изобутилен и уксусную кислоту. Изопропанол является продуктом гидрирования ацетона. Кривая выхода изопропанола характеризуется максимумом в области низких конверсий (рис. 5а); снижение выхода при более высоких конверсиях связано с превращением изопропанола в пропилен и кумол. Кумол характеризуется кривой, типичной для вторичных и стабильных продуктов в исследуемой области конверсий. Кривая выхода пропилена имеет менее резкий наклон, что может быть связано с его расходом на алкилирование бензола или кумола. При более высоких конверсиях наблюдаются ДИПБ, которые получаются путем алкилирования кумола изопропанолом или пропиленом и являются вторичными стабильными продуктами реакции.

МО и его изомер является результатом конденсации двух молекул ацетона и последующей дегидратации диацетонового спирта (ДАС). ДАС не был обнаружен в продуктах реакции, что, видимо, связано с высокой скоростью его превращения во вторичные продукты. Поэтому МО следует отнести к псевдопервичным продуктам реакции (рис. 5б). Кривая выхода МО проходит через максимум при низких конверсиях, а падение его выхода сопровождается ростом выхода МИБК и мезитилена. МИБК, по всей видимости, образуется в результате гидрирования МО, а мезитилен путем конденсации МО с еще одной молекулой ацетона и последующих стадий гидрирования, дегидратации и циклизации. МИБК также является нестабильным продуктом

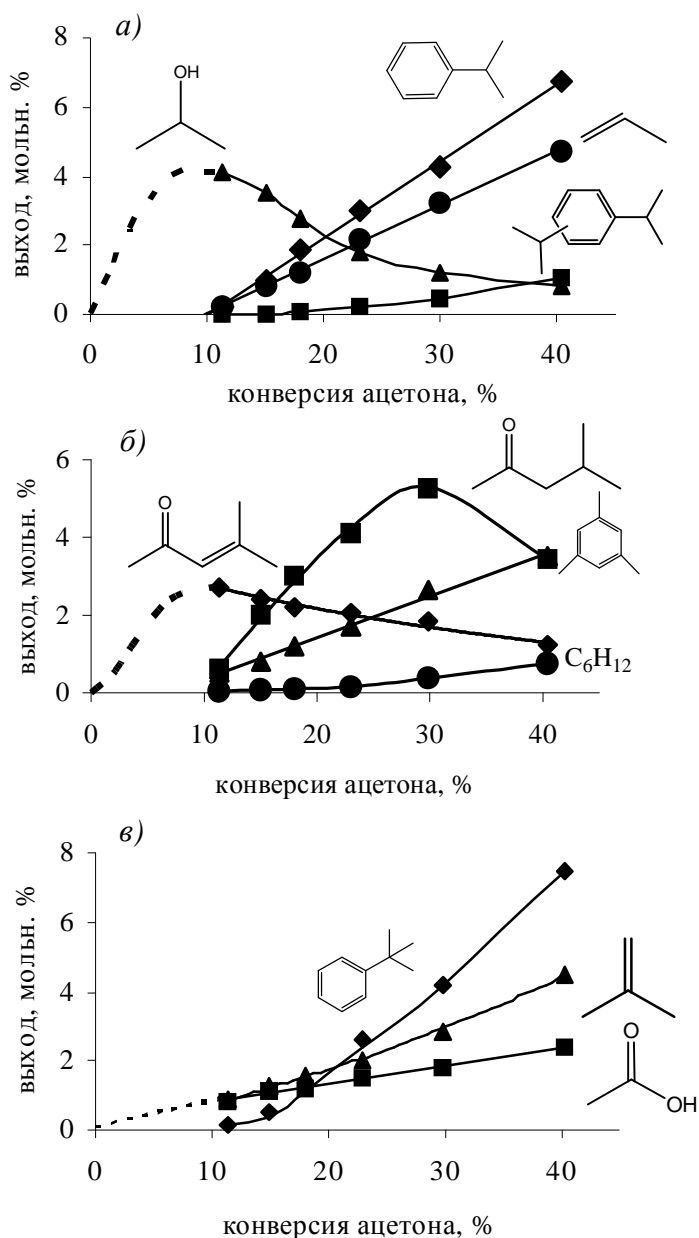


Рисунок 5 – Зависимости выхода продуктов от конверсии ацетона

реакции и превращается в алифатические углеводороды C_6H_{12} в результате гидрирования и дегидратации. Помимо МО диацетоновый спирт может превращаться в изобутилен и уксусную кислоту, которые также наблюдаются в качестве псевдопервичных продуктов реакции (рис. 5в). Кроме того, изобутилен может образовываться из МО и алкилировать бензол с образованием ТББ, который является вторичным стабильным продуктом.

Анализ полученных кинетических зависимостей позволил предположить суммарную схему маршрутов процесса, приведенную на рис. 6. Согласно этой схеме, целевые продукты реакции кумол и ДИПБ получаются в результате гидрирования ацетона и последующего алкилирования бензола изопропанолом или пропиленом, образующимся из изопропанола путем дегидратации. Побочные процессы включают конденсацию ацетона в диацетоновый спирт и его последующую дегидратацию до МО, гидрирование МО в МИБК и далее превращение МИБК в алифатические углеводороды состава C_6H_{12} ; конденсацию МО с ацетоном, ведущую к образованию мезитилена и некоторых других тяжелых продуктов; либо разложение диацетонового спирта или МО с образованием уксусной кислоты и изобутилена, который, в свою очередь, алкилирует бензол с образованием ТББ.

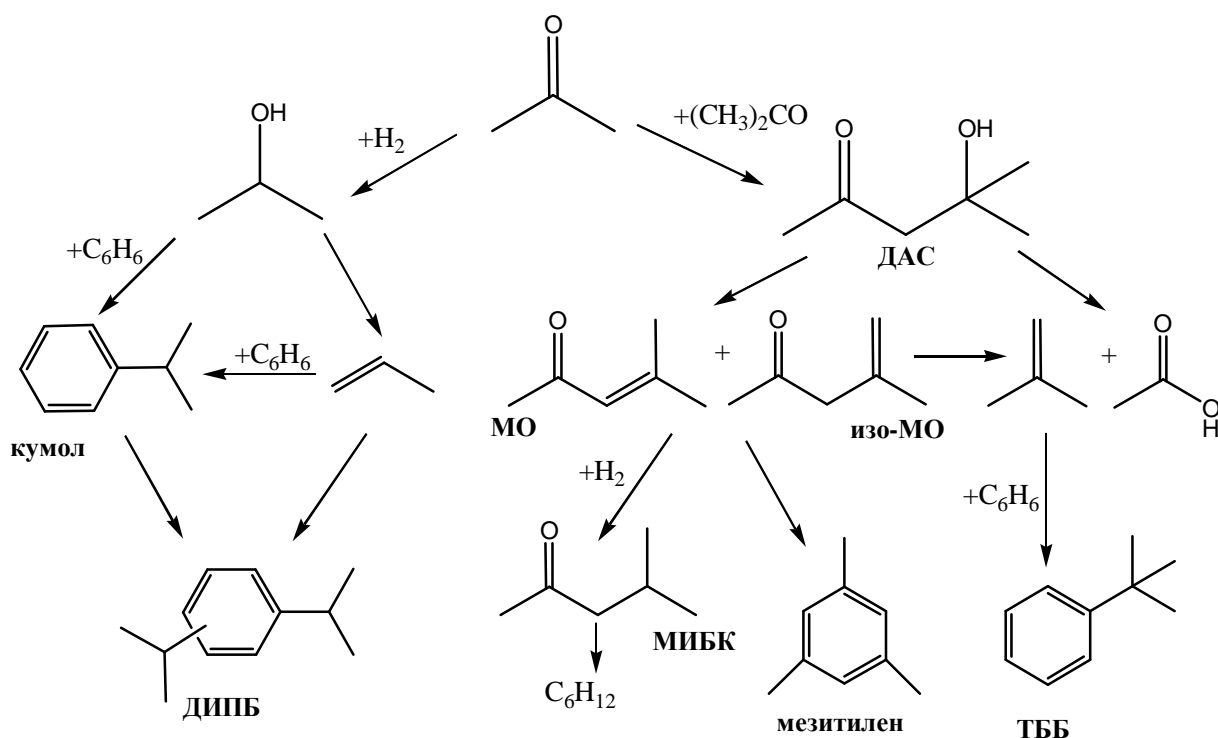


Рисунок 6 – Схема превращений бензола и ацетона в присутствии водорода

Полученные результаты свидетельствуют в пользу того, что для реализации целевого маршрута необходимы как металлсодержащие, так и кислотные центры, в то время как побочные процессы идут, в основном, на кислотных центрах.

Таким образом, исследование показало, что для селективного синтеза кумола и ДИПБ необходимо сбалансированное сочетание гидрирующей и кислотной функций катализатора и минимизация побочных процессов конденсации, также идущих на кислотных центрах. Это достигалось путем оптимизации взаимного расположения металлсодержащего и кислотного компонентов в каталитической системе, а также поиска селективного к продуктам алкилирования кислотного компонента.

4 Влияние взаимного расположения металлсодержащего и кислотного компонентов бифункционального катализатора

В связи с тем, что стадия алкилирования бензола изопропанолом, ведущая к целевым продуктам, является вторичным процессом превращения ацетона, а стадия конденсации ацетона в побочные продукты – первичным, большое значение для оптимизации бифункционального катализатора приобретает взаимное расположение гидрирующего и кислотного компонентов в каталитической системе. В качестве металлсодержащего компонента бифункциональной системы была выбрана медь, а качестве кислотного – цеолит MOR, являющийся одним из наиболее эффективных катализаторов алкилирования бензола пропиленом. Бифункциональные катализаторы были получены тремя способами: 1) путем введения катионов меди в ионообменные позиции цеолита с последующим восстановлением (химическое соединение); 2) путем физического смешения Cu/SiO_2 и HMOR в массовом соотношении 30:70 (механическая смесь); 3) путем послойного расположения Cu/SiO_2 и HMOR в верхней и нижней зонах реактора в массовом соотношении 30:70 (послойное расположение), что схематично изображено на рис. 7.

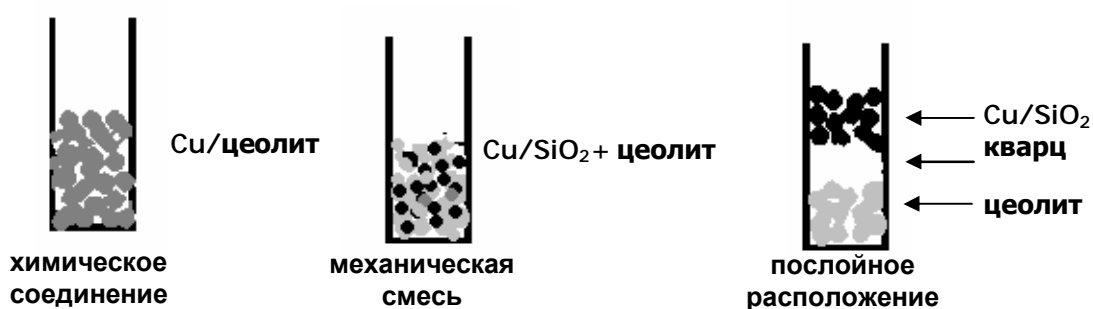


Рисунок 7 – Схема взаимного расположения металлсодержащего и кислотного компонентов в бифункциональном катализаторе

При первом способе приготовления бифункциональной системы обеспечивается максимальный контакт между металлсодержащим и кислотным компонентами, которые находятся в непосредственной близости друг от друга. Во втором способе компоненты

перемешаны, но не разделены. В третьем случае достигается пространственное разделение компонентов между собой.

Физико-химические свойства бифункциональных катализаторов приведены в табл. 5. Видно, что все каталитические системы характеризуются одинаковым содержанием меди, а также близкими значениями кислотности и пористости.

Таблица 5 – Физико-химические свойства бифункциональных катализаторов

Катализатор	Cu/SiO ₂ +MOR	Cu/SiO ₂ –MOR	Cu/MOR
Способ введения гидрирующего компонента	механическая смесь	послойное расположение	химическое соединение
$\omega(\text{Cu})$, мас. %	3,2	3,2	3,4
$V_{\text{пор}}^*$, см ³ /г	0,22 ^{***}	0,22 ^{***}	0,22
V_{micro}^* , см ³ /г	0,18 ^{***}	0,18 ^{***}	0,18
$S_{\text{пов}}^*$, м ² /г	430 ^{***}	430 ^{***}	420
a_0^{**} , ммоль NH ₃ /г	2,0 ^{***}	2,0 ^{***}	2,2

* – по данным низкотемпературной адсорбции азота

** – по данным ТПД NH₃

*** – определено для цеолита HMOR

Изучение бифункциональных каталитических систем в процессе гидроалкилирования бензола ацетоном показало, что конверсия ацетона и селективность по кумолу увеличиваются в следующем ряду катализаторов: Cu/MOR < Cu/SiO₂+MOR << Cu/SiO₂–MOR (рис. 8).

Малые значения конверсии ацетона (до 8%) и практически полное отсутствие кумола для медьзамещенного цеолита, полученного методом ионного обмена, может быть обусловлено несколькими причинами. Одной из возможных причин низкой активности Cu/MOR может быть высокая дисперсность гидрирующего металла в этих образцах. Возможно, очень мелкие частички меди не способны катализировать процесс гидрирования ацетона. Кроме того, часть меди в образце может находиться в состоянии Cu⁺ и не способна выступать в качестве активных центров реакции гидрирования данного кетона, поскольку по литературным данным о механизме реакции гидрирования ацетона до изопропанола на медьсодержащих катализаторах, в качестве активных центров процесса указываются частицы Cu⁰. Низкая конверсия ацетона также может быть связана с быстрой дезактивацией катализатора в начальный момент времени продуктами конденсации ацетона, образующимися на кислотных центрах морденита (рис. 8).

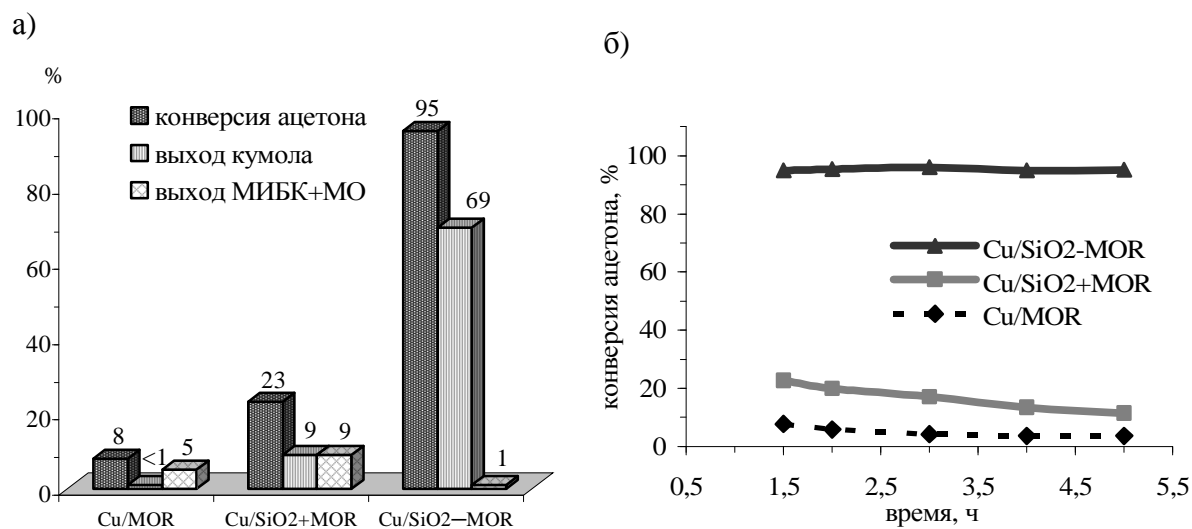


Рисунок 8 – Влияние способа взаимного расположения гидрирующего и алкилирующего компонентов на показатели процесса гидроалкилирования бензола ацетоном (150 °С, 3 МПа, массовая скорость подачи сырья 2 ч⁻¹, мольное соотношение сырье:H₂ = 1:1.2, C₃H₆O:C₆H₆ = 1:4)

На катализаторе, полученном механическим смешением Cu/SiO₂ и MOR, достигаются более высокая конверсия и сопоставимые селективности по продуктам гидроалкилирования и конденсации (рис. 8а). Процесс характеризуется относительно высокой степенью дезактивации катализатора (рис. 8б). Эти результаты показывают, что на Cu/SiO₂+MOR процессы гидрирования/алкилирования и конденсации ацетона конкурируют между собой. При этом продукты конденсации отравляют как кислотные, так и металлсодержащие центры, что приводит к быстрой дезактивации катализатора.

Максимальная конверсия ацетона и селективность по продуктам алкилирования достигаются при послойном расположении компонентов катализатора (рис. 8а). В этом случае ацетон практически полностью гидрируется в верхнем слое системы на металлсодержащем компоненте катализатора, а на кислотный компонент поступают изопропанол и бензол. Таким образом, удается минимизировать вклад реакций конденсации ацетона, а следовательно, значительно увеличить селективность по продуктам гидроалкилирования и обеспечить стабильную работу катализатора (рис. 8б).

Таким образом, показано, что оптимальным является послойное расположение металлсодержащего и кислотного компонентов бифункционального катализатора. При использовании такого подхода селективность по кумолу достигает 70% при конверсии ацетона 95% в выбранных условиях проведения эксперимента.

5 Выбор кислотного компонента катализатора

В качестве кислотных компонентов бифункциональных каталитических систем были выбраны цеолиты MFI, BEA, MOR и FAU (Y), которые зарекомендовали себя как наиболее эффективные катализаторы алкилирования бензола пропиленом. Эти катализаторы обладают высокой брэнстедовской кислотностью, что более предпочтительно для процессов алкилирования по сравнению с процессами конденсации, идущими на льюисовских кислотных центрах.

5.1 Характеристики цеолитных катализаторов

Основные характеристики цеолитов приведены в табл. 6 и на рис. 9. Цеолит MOR имеет псевдоодномерную пористую структуру с диаметром каналов до 7Å. Цеолиты MFI, FAU и BEA характеризуются трехмерной структурой пор с диаметром каналов до 5,5, 7,4 и 7,7Å соответственно. Помимо этого, в структуре цеолита FAU присутствуют полости размером 12Å. Эти особенности пористой структуры объясняют увеличение объема микропор в следующем ряду выбранных катализаторов: MFI < MOR < BEA < FAU (табл. 6).

Таблица 6 – Физико-химические свойства цеолитов

	MFI	MOR	BEA	FAU (Y)
Тип цеолита	средне-пористый	широко-пористый	широко-пористый	широко-пористый
Структура каналов	трехмерная	псевдоодномерная	трехмерная	трехмерная
Размер окон, Å	5,1×5,5 и 5,6×5,3	7,0×6,5 и 5,7×2,6	7,6×6,4 и 5,5×5,5	7,4×7,4
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	23	20	25	30
a (NH ₃)*, мкмоль/г	1020	1290	860	390
V _{пор} ** , см ³ /г	0,19	0,18	0,54	0,44
V _{micro} ** , см ³ /г	0,12	0,15	0,17	0,25

* – по данным ТПД NH₃

** – по данным низкотемпературной адсорбции азота

Кривые ТПД NH₃ (рис. 9) цеолитов MFI, BEA и MOR характеризуются наличием ярко выраженного пика при температуре 200 °С, который соответствует слабым кислотным центрам (КЦ) или физически адсорбированному аммиаку. Величина этого пика зависит от условий предобработки образца. В образце FAU такие центры практически отсутствуют, что связано с отсутствием диффузионных ограничений для молекул аммиака в этом цеолите.

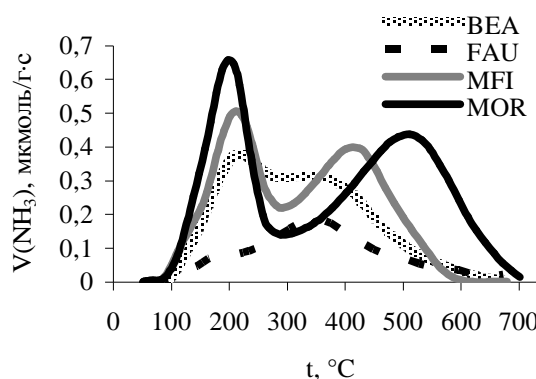


Рисунок 9 – Кривые ТПД NH₃ цеолитных катализаторов

Высокотемпературный пик десорбции аммиака, характеризующий сильные центры смещается в область высоких температур в следующем ряду катализаторов: FAU~BEA<MFI<MOR, что говорит об увеличении силы центров в этом ряду. В этой же последовательности увеличивается количество кислотных центров (табл. 6).

5.2 Влияние типа цеолита на каталитические свойства бифункциональных катализаторов гидроалкилирования бензола ацетоном

Результаты по гидроалкилированию бензола ацетоном на бифункциональных каталитических системах с послойным расположением Cu-содержащего компонента и цеолитов разного типа приведены на рис. 10 и в табл. 7.

Таблица 7 – Гидроалкилирование бензола ацетоном на бифункциональных катализаторах с различными алкилирующими компонентами (150 °С, 3 МПа, массовая скорость подачи сырья 2,8 ч⁻¹, мольное соотношение сырье:H₂ = 1:1.2, C₃H₆O:C₆H₆ = 1:9, время реакции 300 мин).

Катализатор	Конверсия ацетона, %	Селективность, мас.%				
		газы C ₃	кумол	диизопропил-бензолы	третбутил-бензол	другие
Cu/SiO ₂ —MOR	93,5	2,2	84,4	12,6	0,2	0,5
Cu/SiO ₂ —BEA	96,0	0,7	85,1	11,9	0,8	1,5
Cu/SiO ₂ —FAU	99,0	1,6	74,0	18,3	0,3	5,8
Cu/SiO ₂ —MFI	97,6	47,5	37,7	0,9	0,0	13,8

Стоит отметить, что все катализаторы проявили высокую активность в процессе гидроалкилирования (табл. 7). Однако высокая селективность по кумолу и ДИПБ достигалась только на катализаторах, содержащих широкопористые цеолиты FAU, BEA и MOR (табл. 7). На катализаторе, включающем среднепористый цеолит MFI, (Cu/SiO₂—MFI) обнаружены значительные количества пропилена и продуктов олигомеризации пропилена, что связано с диффузионными ограничениями для кумола и ДИПБ в узких порах этого цеолита. Особенности структуры цеолита MFI также приводили к низкой стабильности его работы во времени (рис. 10). На свежем катализаторе наблюдали значительный выход кумола, однако, уже через 3 часа

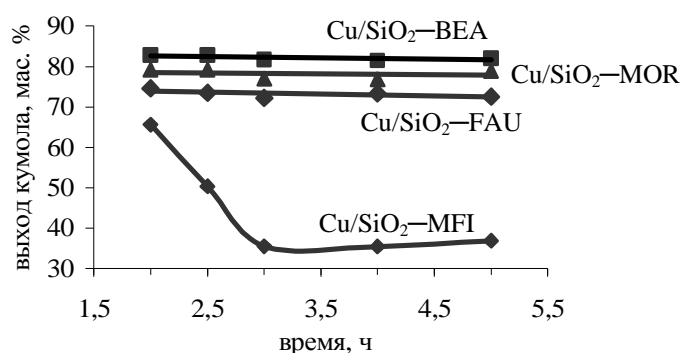


Рисунок 10 – Влияние структурного типа алкилирующего компонента на гидроалкилирование бензола ацетоном (150 °С, 3 МПа, массовая скорость подачи сырья 2,8 ч⁻¹, мольное соотношение сырье:H₂ = 1:1.2, C₃H₆O:C₆H₆ = 1:9)

после начала эксперимента поры цеолита блокировались продуктами реакции, и в качестве основного продукта реакции наблюдали пропилен. В случае широкопористых цеолитов уменьшения выхода кумола не наблюдалось (рис. 10).

Максимальную селективность по сумме продуктов алкилирования (97%) наблюдали на катализаторах Cu/SiO₂—BEA и Cu/SiO₂—MOR (табл. 7), однако конверсия ацетона была несколько выше на Cu/SiO₂—BEA. Это определило выбор этого катализатора для дальнейших исследований.

6 Влияние условий проведения процесса

Температура реакции оказывала существенное влияние на активность и селективность Cu/SiO₂—BEA в гидроалкилировании бензола ацетоном (табл. 8).

Таблица 8 – Влияние температуры на гидроалкилировании бензола ацетоном на Cu/SiO₂—BEA (3 МПа, массовая скорость подачи сырья 2,8 ч⁻¹, мольное соотношение сырье:Н₂ = 1:1.2, С₃Н₆О:С₆Н₆ = 1:9, время реакции 300 мин.)

Температура, °С	100	130	150	170	200	230
Конверсия ацетона, %	60,1	80,0	96,0	98,3	97,7	95,7
Селективность, мас. %						
С ₃ Н ₆	14,5	16,5	0,7	0,7	0,8	0,8
изопропанол	36,6	2,3	0,1	0,2	0,2	0,3
диизопропиловый эфир	26,5	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0
мезитилоксид	0,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
кумол	20,5	73,6	85,1	85,4	84,9	80,1
третбутилбензол	0,0	1,0	0,8	1,8	4,1	7,7
диизопропилбензолы	0,3	5,1	11,9	10,4	6,6	6,3
другие	1,2	1,3	1,5	1,5	3,5	4,6

При 100 °С конверсия ацетона составляла всего 60%, а основными продуктами были продукты гидрирования ацетона и дегидратации изопропанола. По мере увеличения температуры вклад продуктов гидроалкилирования увеличивался и при 170 °С выход кумола и диизопропилбензолов достигал максимальных значений (94 мас.%). Дальнейшее повышение температуры до 200-230 °С приводило к увеличению количества побочных алкилароматических продуктов и снижению выхода кумола и ДИПБ. В связи с этим для селективного гидроалкилирования бензола ацетоном была выбрана температура 170 °С.

Результаты по влиянию давления на показатели процесса приведены в табл. 9.

Увеличение давления с 0,1 до 1 МПа способствовало протеканию бимолекулярных реакций гидрирования и алкилирования и приводило к резкому возрастанию конверсии ацетона и селективности по продуктам гидроалкилирования. Дальнейшее повышение давления до 3 МПа не оказывало существенного влияния на показатели процесса, в связи с чем последующие эксперименты проводили при давлении 1 МПа.

Влияние состава реакционной смеси было изучено в интервале мольных соотношений бензола к ацетону 1-9. Из приведенных в табл. 10 данных видно, что при соотношении бензол : ацетон = 1:1 в катализате присутствуют большие количества непрореагировавших ацетона, изопропанола и пропилен. Увеличение разбавления ацетона бензолом до 4-х способствует практически полному превращению ацетона, изопропанола и пропилен в продукты алкилирования, а дальнейшее увеличение разбавления до 9 приводит к росту селективности по кумолу за счет падения селективности по диизопропилбензолам.

Таким образом, проведение процесса гидроалкилирования бензола ацетоном при температуре 170 °С, давлении 1 МПа, мольном соотношении бензола к ацетону 9:1 и массовой скорости подачи сырья 2,8 ч⁻¹ на катализаторе, содержащем 11Cu/SiO₂ - BEA позволило достигнуть селективности по продуктам гидроалкилирования 97 мас.% при конверсии ацетона 98%.

Таблица 9 – Влияние давления на получение кумола на образце Cu/SiO₂—BEA (170 °С, массовая скорость подачи сырья 2,8 ч⁻¹, мольное соотношение сырье:H₂ = 1:1.2, C₃H₆O:C₆H₆ = 1:9, время реакции 300 мин)

Давление	0,1 МПа	1 МПа	3 МПа
Конверсия ацетона, %	33,9	98,0	98,3
Селективность, мас. %			
C ₃ H ₆	48,0	0,8	0,7
газы C ₄	8,2	0,8	0,8
изопропанол	0,0	0,1	0,2
уксусная кислота	5,3	0,0	0,0
мезитилоксид	0,6	0,0	0,0
кумол	23,8	85,1	85,4
мезитилен	4,7	0,0	0,0
третбутилбензол	7,4	1,4	1,8
диизопропилбензолы	1,5	10,9	10,4
другие	0,6	0,8	0,7

Таблица 10 – Влияние состава реакционной смеси на получение кумола на образце Cu/SiO₂—BEA (170 °С, 1 МПа, массовая скорость подачи сырья 2,8 ч⁻¹, мольное соотношение сырье:H₂ = 1:1.2, время реакции 300 мин)

Мольный состав смеси, C ₆ H ₆ /C ₃ H ₆ O	1	4	9
Конверсия ацетона, %	77,3	96,5	98,0
Селективность, мас. %			
C ₃ H ₆	45,8	0,5	0,8
газы C ₄	0,3	0,3	0,8
изопропанол	14,4	0,1	0,1
уксусная кислота	4,1	0,0	0,0
C ₆ H ₁₂	0,4	0,0	0,0
кумол	27,4	78,0	85,1
третбутилбензол	0,0	0,4	1,4
диизопропилбензолы	6,9	19,2	10,9
триизопропилбензол	0,6	1,2	0,6
другие	0,1	0,2	0,2

6 Основные результаты и выводы

1. Впервые проведен кинетический анализ реакции гидроалкилирования бензола ацетоном на бифункциональных катализаторах; установлены основные маршруты процесса:

- ключевыми стадиями, ведущими к образованию целевых продуктов – кумола и диизопропилбензолов, являются гидрирование ацетона до изопропанола, его дегидратация и алкилирование бензола изопропанолом и пропиленом;
- побочные процессы включают гидрирование бензола и конденсацию ацетона с последующим превращением продуктов конденсации в мезитилоксид, метилизобутилкетон, мезитилен, изобутилен, уксусную кислоту, третбутилбензол.

2. Установлено влияние природы металла и носителя на процесс гидрирования ацетона в присутствии бензола; показано, что наиболее селективными катализаторами являются медьнанесенные системы на нейтральных подложках.

3. Предложен высокоэффективный катализатор гидрирования ацетона на основе силикагеля, содержащего 11 мас.% меди, обеспечивающий выход изопропанола 96% при 170 °С и 3 МПа.

4. Установлена взаимосвязь между структурой цеолитов и их каталитическими свойствами в гидроалкилировании бензола ацетоном. Показано, что наиболее эффективными являются широкопористые цеолиты; низкая активность среднепористых цеолитов связана с диффузионными ограничениями для кумола и диизопропилбензолов.

5. Предложен высокоэффективный алкилирующий компонент катализатора гидроалкилирования бензола ацетоном на основе цеолита ВЕА с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=25$, обеспечивающий выход продуктов гидроалкилирования 94%.

6. Установлено, что для стабильной и селективной работы бифункциональной каталитической системы в процессе гидроалкилирования бензола ацетоном металлосодержащий и кислотный компоненты должны быть пространственно разделены в объеме реактора, что достигается путем их послойного расположения.

7. Предложен способ селективного гидроалкилирования бензола ацетоном на бифункциональном катализаторе, содержащем послойно расположенные $11\text{Cu}/\text{SiO}_2$ и ВЕА компоненты, который обеспечивает селективность по кумолу и диизопропилбензолам 96% и конверсию ацетона 98% при 170 °С, 1 МПа, мольном соотношении бензола к ацетону 9 и массовой скорости подачи сырья $2,8 \text{ ч}^{-1}$.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

- 1) Шуткина О.В., Пономарева О.А., Иванова И.И. Каталитический синтез кумола из бензола и ацетона // Нефтехимия. – 2013. – Т.53. – №1. – С. 22-29.
- 2) Shutkina O.V., Ponomareva O.A., Kots P.A., Ivanova I.I. Selective hydrogenation of acetone in the presence of benzene // Catalysis Today. – 2013. – V.218-219. – P.30-34
- 3) Иванова И.И., Шуткина О.В., Пономарева О.А., Хаджиев С.Н. Способ повышения времени стабильной работы катализатора в реакции гидроалкилирования бензола ацетоном с получением кумола и способ получения кумола гидроалкилированием бензола ацетоном // Патент РФ на изобретение № 2484898. – 2013.
- 4) Шуткина О.В. Синтез кумола из бензола и ацетона // Материалы XVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2011», секция «Химия». – Россия, г. Москва. – 11-15 апреля 2011 г. – С. 544.
- 5) Шуткина О.В., Пономарева О.А., Ющенко В.В., Иванова И.И. Получение кумола гидроалкилированием бензола ацетоном // Сборник тезисов докладов 6-ой Всероссийской цеолитной конференции «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы». – Россия, г. Звенигород. – 14-16 июня 2011 г. – С. 55-56.
- 6) Шуткина О.В., Пономарева О.А., Ющенко В.В., Иванова И.И. Гидроалкилирование бензола ацетоном на бифункциональных цеолитсодержащих катализаторах // Тезисы докладов X конференции молодых ученых по нефтехимии. – Россия, г. Звенигород. – 13-16 сентября 2011 г. – С.150.
- 7) Шуткина О.В., Пономарева О.А., Ющенко В.В., Иванова И.И. Восстановительное алкилирование бензола ацетоном на металлсодержащих катализаторах // Сборник тезисов Российского конгресса по катализу «Роскатализ». – Россия, г. Москва. – 3-7 октября 2011 г. – Т. 2. – С. 314.
- 8) Коц П.А., Шуткина О.В. Селективное гидрирование ацетона на металлсодержащих катализаторах // Материалы XIX Международной Молодежной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2012», секция «Химия». – Россия, г. Москва. – 9-13 апреля 2012 г. – С.188.
- 9) Shutkina O.V., Ponomareva O.A., Ivanova I.I. Hydroalkylation of benzene with acetone over bifunctional solid catalysts // 15th International Congress on Catalysis. – Germany, Munich. – 1-6 July 2012. – P. 28.
- 10) Ivanova I.I., Shutkina O.V., Logvin L.A., Ponomareva O.A., Kots P.A., Yakimov A.V. New routes of acetone conversion into valuable products // Symposium «Catalysis: From the Active Site to the Process». – Portugal, Lisboa. – 8-9 October 2012 – O7. – P.10.
- 11) Шуткина О.В., Коц П.А. Кинетическое исследование реакции гидроалкилирования бензола ацетоном методом Войцеховского // Тезисы XXX Всероссийского симпозиума молодых ученых по химической кинетике. – Россия, Московская обл., панс. Березки. – 19-22 ноября 2012 года. – С. 86.
- 12) Коц П.А., Шуткина О.В. Определение основных маршрутов реакции восстановительного алкилирования бензола ацетоном на катализаторе, содержащем медь и морденит // Материалы XX Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2013» – Россия, г. Москва. – 8-13 апреля 2013 года. – Электронный сборник тезисов.
- 13) Shutkina O.V., Ponomareva O.A., Ivanova I.I. Cumene synthesis via hydroalkylation of benzene with acetone: influence of zeolite type on activity and selectivity // Proceedings of industrial panel and recent research reports 17th International Zeolite Conference. – Russia, Moscow. – 7-12 July 2013. – P.45.

Автор выражает свою искреннюю благодарность научным руководителям д.х.н. Ивановой И.И. и к.х.н. Пономаревой О.А. за постоянный интерес к работе, внимание и поддержку, помощь в обсуждении результатов; к.х.н. Леонову А.В. за помощь в интерпретации данных РФА и к.х.н. Зайковскому В.И. за снятие микрофотографии образцов; а также всему коллективу лаборатории кинетики и катализа Химического факультета МГУ и лаборатории катализаторов нефтехимических процессов Института нефтехимического синтеза РАН за поддержку при работе над диссертацией.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы «У.М.Н.И.К.» и Президиума РАН.