

**Матвеева Анна Николаевна**

«Синтез, физико-химические и каталитические свойства модифицированных алюмогаллиевых катализаторов дегидрирования изобутана на основе продукта термоактивации гиббсита»

Шифр специальности – 02.00.15 – Кинетика и катализ

Химические науки

Шифр диссертационного совета Д 002 222 02

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.:(499) 137-13-79

E-mail: [sci-secr@ioc.ac.ru](mailto:sci-secr@ioc.ac.ru)

Дата размещения полного текста диссертации на сайте Института <https://zioc.ru/>

30 ноября 2020 года

Дата приема к защите

14 декабря 2020 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК <https://vak.minobrnauki.gov.ru>

15 декабря 2020 года

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (ТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ)»

---



*На правах рукописи*

МАТВЕЕВА АННА НИКОЛАЕВНА

**СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЛЮМОГАЛЛИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ  
ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА НА ОСНОВЕ ПРОДУКТА  
ТЕРМОАКТИВАЦИИ ГИБСИТА**

02.00.15 – Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Санкт-Петербург – 2021

Работа выполнена на кафедре общей химической технологии и катализа  
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения  
высшего образования «Санкт-Петербургский государственный  
технологический институт (технический университет)»

**Научный Пахомов Николай Александрович**

**руководитель:** к.х.н., доцент кафедры общей химической технологии и  
катализа Санкт-Петербургского государственного  
технологического института (технического университета)

**Научный Мурзин Дмитрий Юрьевич**

**консультант:** д.х.н., профессор, заведующий кафедрой промышленной  
химии и инжиниринга химических реакций Университета  
Або Академи (г. Турку, Финляндия)

**Официальные Синев Михаил Юрьевич**

**оппоненты:** д.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории  
гетерогенного катализа Института химической физики им.  
Н. Н. Семенова РАН

**Сульман Михаил Геннадьевич**

д.х.н., профессор, заведующий кафедрой биотехнологии,  
химии и стандартизации Тверского государственного  
технического университета

**Ведущая ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический**  
**организация:** университет им. Д. И. Менделеева»

Защита состоится «16» февраля 2021 г. в 11<sup>00</sup> часов на заседании  
диссертационного совета Д 002.222.02 в Федеральном государственном  
бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н.Д.  
Зелинского РАН по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 47,  
конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН и на сайте  
<https://zioc.ru/>. Автореферат разослан « » декабря 2020 г.

Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенный гербовой печатью, просим  
направлять по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 47, ученому  
секретарю Диссертационного совета ИОХ РАН.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 002.222.02  
доктор химических наук



Елисеев О. Л.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность проблемы

Переработка  $C_3$ – $C_5$  алканов, входящих в состав широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ), относится к одному из важных направлений нефтехимической промышленности. Целевым способом переработки является процесс каталитического дегидрирования с получением соответствующих алкенов, которые, в свою очередь, являются сырьем для производства множества других ценных продуктов. Эксперты независимого международного ценового агентства Argus Media прогнозируют увеличение производства полипропилена на 4,6% в связи с применением его в новых областях промышленности, а также вытеснением уже используемых некоторых более дорогих полимеров. Аналогичный прогноз касается изобутена: среднегодовой темп роста до 2022 г. ожидается более 4% из-за растущего спроса на каучук в автомобильной промышленности. В настоящее время процессы промышленного дегидрирования оптимизированы таким образом, что позволяют производить алкены с чистотой, пригодной для дальнейшей полимеризации.

В мировой практике существует несколько технологий каталитического дегидрирования алканов, отличающихся как параметрами процесса, так и применяемыми каталитически активными компонентами. Около половины мирового рынка коммерческих катализаторов дегидрирования приходится на алюмохромовые катализаторы. На территории России они получили широкое распространение, прежде всего, ввиду их сравнительно низкой себестоимости. Однако быстрорастущий спрос на алкены способствует также увеличению объема потребляемых алюмохромовых катализаторов, отходы которых практически не используются и идут в отвал. При этом образующийся токсичный шестивалентный хром загрязняет водные объекты и почву. Именно поэтому движущим направлением данной работы является необходимость разработки новых катализаторов дегидрирования для решения все более остро

встающих проблем охраны окружающей среды. Следует отметить, что с 2017 г. соединения шестивалентного хрома включены в перечень токсичных химических соединений Европейского химического агентства (REACH authorization list). Это означает, что данные вещества могут быть размещены на рынке или использованы на территории Евросоюза только в случае предоставления разрешения на их специфическое применение.

Вторая половина мирового рынка коммерческих катализаторов дегидрирования легких алканов приходится на платиносодержащие катализаторы, которые, как известно, широко применяются в нефтепереработке и химической промышленности для разнообразных реакций.

Однако их высокая стоимость и трудности, связанные с эксплуатацией, такие как, технологическое оформление процесса с движущимся слоем шарикового катализатора, относительно быстрая его дезактивация, а также сложно осуществляемая регенерация, безусловно, являются серьезными недостатками данных катализаторов в процессах дегидрирования.

Таким образом, необходима разработка, с одной стороны, сравнительно дешевых, с другой – экологически безопасных катализаторов для дегидрирования алканов.

Еще с конца 1980-х годов известно, что оксид галлия обладает дегидрирующей способностью. Целевое применение он нашел в реакциях ароматизации (процесс CYCLAR, Honeywell UOP), для которых, как и в случае дегидрирования, важна способность активного компонента отрывать водород. В настоящее время каталитический потенциал нанесенных и массивных галлиевых систем исследован лишь фрагментарно и в большей мере для окислительного дегидрирования этана и пропана. В связи с этим есть основание предполагать, что применение катализаторов на основе оксида галлия для дегидрирования изобутана в качестве перспективной альтернативы Pt- и Cr-содержащим катализаторам является актуальной задачей.

Другой, не менее важной задачей является выбор носителя катализатора. Носители современных отечественных алюмохромовых катализаторов

дегидрирования (АОК-74-21 и КДМ) получают по безотходной и безреагентной технологии термоактивации (ТА) гиббсита. Фракционный состав таких носителей варьируется от 40 до 140 мкм в зависимости от гиббсита-предшественника, благодаря чему не требуется стадия формования, и процесс дегидрирования можно проводить в псевдооживленном слое. Однако проведенные исследования в этой области оставляют без внимания влияние технологии получения гиббсита на свойства получаемого носителя и, соответственно, катализатора.

Все вышеизложенные обстоятельства в совокупности подводят к следующей цели данного исследования.

**Цель работы** состоит в разработке алюмогаллиевых систем на основе продукта термоактивации гиббсита, обладающих каталитической активностью в реакции дегидрирования изобутана и устойчивостью в реакционной среде, а также исследование кинетических закономерностей процесса дегидрирования изобутана на основе этих систем.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1 Определить влияние технологии получения гиббсита на физико-химические свойства и фазовый состав продуктов его термоактивации.

2 Установить взаимосвязь между параметрами синтеза алюмогаллиевой системы (содержанием активного компонента, температурой обработки, введением микродобавок Pt, K) и каталитическими свойствами (активностью, селективностью и стабильностью) в реакции дегидрирования изобутана.

3 Выявить и проанализировать общие закономерности дегидрирования изобутана в присутствии алюмогаллиевого катализатора (зависимость от температуры реакции, времени пребывания и парциального давления изобутана); построить кинетическую модель, описывающую кинетику дегидрирования изобутана с учетом его превращения по побочным маршрутам.

**Научная новизна** данной работы заключается в следующем:

1 Установлена связь между характеристиками продуктов ТА гиббсита и морфологией их частиц, определяемой технологией получения гиббсита. Показано, что наибольшее количество химически активной аморфной фазы гидроксиоксида алюминия образуется при ТА гиббсита, который получен методом спекания нефелинового сырья. При прочих равных условиях, ТА гиббсита, полученного по методу Байера из бокситов, приводит к преимущественному образованию дисперсной  $\chi$ -фазы  $Al_2O_3$ .

2 Показано, что поверхность прокаленного продукта ТА покрыта прочно связанными ОН-группами. По этой причине при изучении кислотных свойств носителя методом температурно-программируемой десорбции количество адсорбированного аммиака существенным образом зависит от выбранной температуры предварительной обработки образца перед анализом.

3 Установлено, что при приготовлении алюмогаллиевой системы, нанесенной на продукт ТА гиббсита, часть оксида галлия локализуется на внешней поверхности носителя в виде грубодисперсных частиц, другая часть – заполняет поры.

4 Выявлены зависимости изменения активности и селективности при дегидрировании изобутана в кипящем слое от параметров синтеза алюмогаллиевой системы: содержания галлия и температуры обработки. Показано, что степень превращения изобутана и селективность по изобутену в реакторе с псевдооживленным слоем алюмогаллиевого катализатора сохраняются при проведении 60 циклов дегидрирования–регенерации. Стабильность работы катализатора сохраняется также при увеличении продолжительности дегидрирования до 5 часов.

5 Обнаружено, что в ходе дегидрирования изобутана на алюмогаллиевом катализаторе при малом времени пребывания (0,03–0,30 с) и низкой степени превращения (до 8%) селективность по изобутену увеличивается, достигая плато при более высоких значениях степени превращения.

6 Установлено, что совместное нанесение  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и  $\text{CrO}_x$  не приводит к аддитивному эффекту. В присутствии оксида хрома происходит подавление активности  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ .

7 Разработана кинетическая модель дегидрирования изобутана на алюмогаллиевом катализаторе, учитывающая вклад побочных реакций.

8 Показано, что микродобавки платины (0,01–0,1 мас. %) и калия (I) способствуют повышению активности и селективности алюмогаллиевой системы в реакции дегидрирования изобутана.

### **Научная и практическая значимость работы**

Исследован вклад термических реакций в общее превращение изобутана. Показано, что наблюдаемая скорость превращения изобутана не является аддитивной величиной скоростей, полученных в присутствии и в отсутствие катализатора, что может быть связано с подавлением термических реакций в результате селективного образования алкенов в присутствии катализатора.

Для практического применения особое значение имеет каталитическая активность алюмогаллиевых систем в реакции дегидрирования изобутана, которая сохраняется в течение долгого времени, несмотря на формирование углеродистых отложений. Еще более значимым является результат добавления небольших количеств платины и калия (I) к нанесенному  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , в результате чего активность и селективность алюмогаллиевого катализатора в кипящем слое становятся сопоставимыми со значениями, полученными на Pt и Cr-содержащих системах.

### **Методология и методы исследования**

Методология исследования включала в себя следующие основные этапы и методы: 1) предварительное исследование различных опытных и промышленных партий носителя – продукта ТА гиббсита (рентгенофазовым, дифференциально-термическим и термогравиметрическим анализами (РФА, ДТА и ТГА, соответственно); методами лазерной дифракции (МЛД), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), физической адсорбции азота, температурно-программируемой десорбции (ТПД)  $\text{NH}_3$ , ИКС адсорбированного

пиридина и селективной адсорбции индикаторов), включая нестандартные методики для уточнения фазового состава (оценки химической активности и регидратации в щелочной среде); 2) варьирование химического состава и температуры обработки алюмогаллиевых систем, изучение их физико-химических свойств (методами физической адсорбции азота, ТПД  $\text{NH}_3$ , ИКС адсорбированного пиридина и селективной адсорбции индикаторов) и состояния активного компонента (РФА, СЭМ, температурно-программируемое восстановление (ТПВ)  $\text{H}_2$ ); 3) исследование активности, селективности и стабильности действия катализаторов в реакции неокислительного дегидрирования изобутана; 4) построение кинетической модели, отражающей механизм и основные закономерности протекания процесса дегидрирования на алюмогаллиевых катализаторах.

**Достоверность результатов** диссертационной работы основывается на применении современных приборов и физико-химических методов исследования, воспроизводимости, повторяемости и согласованности экспериментальных данных между собой.

**На защиту выносятся следующие положения:**

1 Влияние технологии получения гиббсита на фазовый состав продуктов его термоактивации.

2 Зависимости физико-химических и каталитических характеристик алюмогаллиевых систем от содержания галлия, температуры обработки и режима работы реактора (циклический, непрерывный).

3 Кинетическая модель, описывающая превращение изобутана по целевому маршруту дегидрирования с образованием изобутена и сопутствующих реакций (крекинга, изомеризации изобутана в н-бутан и дегидрирования н-бутана), протекающих в присутствии алюмогаллиевого катализатора.

4 Влияние микродобавок платины и калия (I) на каталитические свойства алюмогаллиевых систем в реакции дегидрирования изобутана.

### **Апробация работы**

Отдельные результаты работы были представлены на XV Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение» (Санкт-Петербург, 10–12 декабря 2014 г.); Всероссийской научно-технической конференции с участием молодых ученых (Санкт-Петербург, 19–20 марта 2015 г.); XII Европейском конгрессе по катализу – EuroCat XII (Казань, 30 августа–4 сентября 2015 г.); II Международной научно-технической конференции с участием молодых ученых (Санкт-Петербург, 14–16 октября 2015 г.); 71-ой Международной молодежной научной конференции «Нефть и газ – 2017» (Москва, 18–20 апреля 2017 г.); IV научной конференции «Боресковские чтения» (с международным участием) (Новосибирск, 19–21 апреля 2017 г.); Международной научной конференции «Интенсификация процессов в химии, нефтехимии и нефтепереработке» (Санкт-Петербург, 18–19 сентября 2017 г.); IV Международной научно-технической конференции с участием молодых ученых (Санкт-Петербург, 25–27 октября 2017 г.).

### **Личный вклад соискателя**

Автор диссертации принимал участие в постановке цели и планировании исследования, выполнял поиск и систематизацию литературных данных, занимался синтезом катализаторов, проведением физико-химических методов исследования, таких как ДТА, ТПД, ТПВ, ИКС адсорбированного пиридина, МЛД; принимал участие в сборке и отладке установок для регидратации продуктов ТА гиббсита и исследования кинетики, выполнял хроматографический анализ и обработку полученных данных; совместно с профессором, д.х.н. Д. Ю. Мурзиным осуществлял подготовку статей к публикации в зарубежных журналах; представлял полученные результаты на российских и международных конференциях.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 6 статей в рецензируемых научных журналах, в том числе рекомендованных ВАК; 8

тезисов и материалов докладов международных и всероссийских научных конференций.

**Структура и объем работы.** Диссертация изложена на 166 страницах машинописного текста; состоит из введения, 4 глав, выводов и списка использованных источников; включает 58 рисунков, 28 таблиц, 10 приложений и 274 наименования источников.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **Главе 1** представлен обзор научной литературы по современному состоянию исследований в области каталитического дегидрирования легких алканов. Показано, что Ga-содержащие катализаторы могут рассматриваться в качестве перспективных каталитических систем в данных процессах. Особое внимание уделено технологии получения продукта ТА гиббсита, используемого в качестве предшественника носителя катализатора.

В **Главе 2** приведены характеристики использованных продуктов ТА гиббсита. В работе исследовались образцы, полученные: 1) по технологии «ЦЕФЛАР» на одноименной опытной установке Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск) и в промышленной вращающейся печи катализаторного завода ООО «Фор-Алюмина» (г. Яровое); 2) во флэш-реакторе АО «РУСАЛ» Ачинского глиноземного комбината (г. Ачинск).

Фазовый состав продуктов ТА гиббсита исследован методами ДТА и ТГА, РФА, регидратации и оценки химической активности. Регидратация осуществлялась в щелочной среде при  $\text{pH} = 10\text{--}11$  и  $90\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 6 ч. Химическая активность определялась по степени растворения продуктов ТА гиббсита в 50 мл 5М NaOH при  $60\text{ }^\circ\text{C}$  в течение часа при постоянном перемешивании.

Алюмогаллиевые (Al-Ga) катализаторы приготовлены методом пропитки по влагоемкости исходного продукта ТА гиббсита водными растворами  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , взятыми из расчета состава готового катализатора. Содержание

нанесенной активной фазы в катализаторе указано в пересчете на содержание металла. Ga-Pt-K-содержащие катализаторы приготовлены методом совместной пропитки нитрата галлия с КОН и  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . В качестве носителей использованы промышленные партии продуктов ТА гиббсита (ЦТА-2014 и ЦТА п. 40).

Каталитические свойства изучены на автоматизированном лабораторном стенде в реакции неокислительного дегидрирования изобутана при атмосферном давлении. Катализатор помещался в цилиндрический кварцевый реактор на термостойкий пористый фильтр из  $\text{SiO}_2$ , через проходил восходящий или нисходящий поток газа. Эксперименты проводились в циклическом режиме дегидрирования–регенерации. Стандартная продолжительность дегидрирования составляла 10 мин, а регенерации воздухом – не более 30 мин (при 650 °С). Между стадиями реактор продувался гелием. В некоторых экспериментах продолжительность стадии дегидрирования составляла 5 часов.

При исследовании кинетики процесса дегидрирования изобутана использовался неподвижный слой катализатора; варьировались объем катализатора (0,2–2,0 см<sup>3</sup>), концентрация изобутана в смеси с гелием (изо- $\text{C}_4\text{H}_{10}$ :He = 9:1–1:9), температура процесса (520–580 °С). Время пребывания составляло от 0,03 до 0,30 секунд в зависимости от температуры в реакторе и объема катализатора. Для анализа кинетических закономерностей использовались результаты после первых 10-ти минут дегидрирования.

Анализ продуктов реакции проводился на хроматографах Хромос или Shimadzu с использованием ПИД и капиллярных колонок.

В данной главе также описаны физико-химические методы и приборы, использованные для исследования текстурных, структурных и кислотно-основных свойств носителей и катализаторов.

В **Главе 3** *первая часть* посвящена исследованию физико-химических свойств носителя катализатора – продукта ТА гиббсита. Гиббсит, полученный по методу Байера из бокситов и методом спекания нефелинового сырья, а также продукты ТА на его основе, различаются прежде всего морфологией частиц,

которая обуславливает фазовый состав и химическую активность получившегося продукта.

Основной проблемой исследования данных продуктов является сложность количественного определения отдельных фаз в многофазной системе.

Согласно данным РФА, продукты ТА гиббсита, независимо от метода приготовления гиббсита и установок, на которых проводилась ТА, в подавляющем большинстве случаев содержат не полностью разложившийся гиббсит и бемит, образовавшийся за счет создания гидротермальных условий внутри частиц исходного гиббсита в момент его дегидратации.

Таблица 1 – Фазовый состав продуктов ТА гиббсита с учетом их химической активности ( $A_{\text{NaOH}}$ )

№	Образец <sup>1</sup>	Технология получения гиббсита; установка ТА	Температура активации (°С); расход сырья (кг/ч)	$A_{\text{NaOH}}$ (%)	Фазовый состав (мас. %)			
					по данным ДТА и ТГА		по данным химической активности	
					Гиббсит	Бемит	Ам <sup>2</sup>	ОФ <sup>3</sup>
1	А-ЦТА	Спекание; ЦЕФЛАР	600; 5	54	8	16	50	26
2	П-ЦТА	Спекание; ЦЕФЛАР	600; 5	57	1	7	49	43
3	Б-ЦТА-62/2	Байера; ЦЕФЛАР	600; 5	31	0	0	6	94
4	ЦТА п. 48	Спекание; Пром. печь	620; 175	44	6	20	35	39
5	ЦТА п. 88	Байера; Пром. печь	620; 235	36	28	20	29	23
6	ЦТА-2014	Смесь Байера + спекание; Пром. печь	620; 175	39	н/о	17	26	57
7	ТХА	Спекание; Флаш-реактор	–	52	7	10	44	39

Примечания  
1 Размер частиц 40–90 мкм  
2 Гидроксиоксид алюминия (аморфная фаза)  
3 Оксидная фаза ( $\chi$ - +  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Противоположная ситуация также возможна, когда в продуктах ТА гиббсита могут быть обнаружены только следы гидроксидных фаз (образцы №2, 3, 6 в Таблице 1), количественная оценка которых сделана по данным термического анализа.

Помимо кристаллических фаз, на рентгенограммах продуктов ТА гиббсита идентифицируется плохо окристаллизованный  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , который, исходя из генезиса продуктов дегидратации, может отвечать  $\chi$ - и  $\gamma$ -модификациям. В целом, характер изменения базовой линии на дифрактограммах, присутствие экзо-эффекта на кривой ДТА в районе 790–815 °С и потери веса в области 300–450 °С указывают на наличие в составе продуктов также аморфной оксидно-гидроксидоподобной фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Для количественного определения аморфной фазы использованы методы растворения и перерастворения в водном щелочном растворе, которые можно рассматривать как попытку выделения «более активной» и «менее активной» составляющих в продукте.

В щелочной среде аморфная фаза способна превращаться в байерит. В сопоставимых условиях из продукта ТА гиббсита нефелиновой природы (А-ЦТА) образовалось ~ 50% байерита, тогда как из продукта ТА гиббсита, полученного по методу Байера (Б-ЦТА-62/2), только ~ 17%. Кроме того, регидратация данного продукта протекает в 3 раза медленней, чем продукта ТА на основе гиббсита, полученного методом спекания, что, по-видимому, объясняется различной морфологией частиц гиббсита-предшественника.

Объединение результатов оценки химической активности и термического анализа позволило определить содержание аморфной и высокодисперсной оксидной составляющих в продуктах ТА гиббсита. Согласно полученным результатам, содержание аморфной фазы зависит не только от полноты разложения гиббсита и доли оксидной составляющей в составе, но и от природы реагирующих частиц. Химическая активность значительно снижается как в случае избытка гиббсита, так и в случае высокой степени его дегидратации.

Поскольку, помимо фазового состава носителя, кислотность также играет важную роль в каталитических свойствах системы, была проведена серия предварительных экспериментов для ее определения. Результаты показали, что поверхность прокаленных продуктов ТА гиббсита сильно гидратирована и покрыта прочно связанными ОН-группами. Поэтому требуется предварительная высокотемпературная обработка образца перед количественным определением кислотных центров методом ТПД  $\text{NH}_3$ . При неправильно выбранной температуре тренировки остатки воды будут искажать информацию о содержании сильных кислотных центров.

*Вторая часть Главы 3* посвящена изучению Al-Ga катализаторов: рассмотрено влияние содержания галлия, температуры обработки образца и различных добавок на показатели активности и селективности в реакции дегидрирования изобутана.

Согласно СЭМ (Рисунок 1), в готовом катализаторе часть  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  локально распределена в виде потрескавшейся корки на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а другая часть находится в объеме частиц носителя. Доля грубодисперсных частиц  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  на поверхности носителя невелика, поэтому при содержании 9 мас. % Ga на рентгенограмме обнаружены рефлексы, характерные только для  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . При этом положение дифракционного пика (440) практически не меняется, что означает, что ионы галлия не внедряются в структуру носителя. Слабые рефлексы  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  обнаружены для образца, приготовленного с повышенным содержанием активного компонента (15 мас. % Ga).

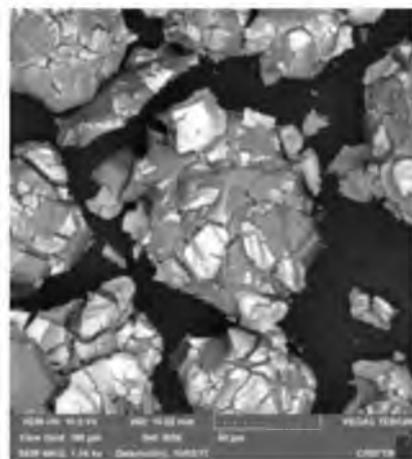


Рисунок 1 – Электронно-микроскопический снимок 9 мас. % Ga на  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Данные ТПД  $\text{NH}_3$  свидетельствуют, что при увеличении содержания галлия и температуры обработки происходит снижение кислотности образцов (Таблица 2). Согласно результатам ИКС адсорбированного пиридина, на

поверхности носителя и катализаторов преимущественно содержатся слабые Льюисовские кислотные центры.

Таблица 2 – Результаты ТПД  $\text{NH}_3$  в области 100–500 °С и ИКС адсорбированного пиридина

Образец	$T_{\text{прок.}}^1$ (°С)	$n(\text{NH}_3)^2$ (ммоль/г)	ЛКЦ <sup>3</sup> (мкмоль/г)			
			Слабые	Средние	Сильные	Сумма
$\text{Al}_2\text{O}_3$ (ЦТА-2014)	650	10,1	37	8	4	49
6Ga/ $\text{Al}_2\text{O}_3$		9,5	–	–	–	–
9Ga/ $\text{Al}_2\text{O}_3$		7,8	36	0	0	36
$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$		–	14	–	–	14
$\text{Al}_2\text{O}_3$	750	8,5	27	7	6	40
3Ga/ $\text{Al}_2\text{O}_3$		6,7	–	–	–	–
6Ga/ $\text{Al}_2\text{O}_3$		6,2	27	3	0	30
$\text{Al}_2\text{O}_3$	850	6,8	24	5	3	32
3Ga/ $\text{Al}_2\text{O}_3$		5,4	–	–	–	–
6Ga/ $\text{Al}_2\text{O}_3$		4,9	21	2	0	23
9Ga/ $\text{Al}_2\text{O}_3$		4,9	–	–	–	–
Примечание						
1 Температура прокаливания образца						
2 Количество аммиака, адсорбированного после предварительной температурной обработки при 550 °С						
3 Льюисовские кислотные центры						

Результаты дегидрирования изобутана в кипящем слое показали, что при увеличении содержания Ga от 3 до 9 мас. % наблюдается увеличение степени превращения изобутана при менее заметном изменении выхода изобутена (Рисунок 2а).

Обнаружен также эффект высокотемпературной обработки Al-Ga систем. При увеличении температуры прокаливания до 800 °С наблюдается увеличение селективности по изобутену при практически неизменном его выходе (Рисунок 2б). Только при прокаливании выше 800 °С выход изобутена снижается существенно.

Исследование стабильности Al-Ga систем показало, что степень превращения изобутана и селективность по изобутену остаются постоянными в течение по крайней мере 60 циклов дегидрирования–регенерации (Рисунок 3).

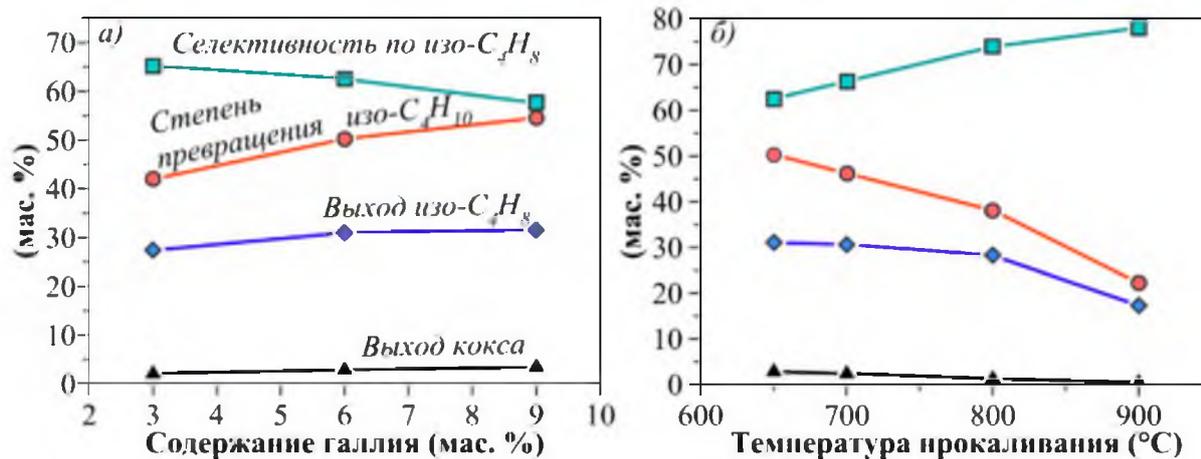


Рисунок 2 – Зависимость каталитических свойств образцов от содержания Ga (после термообработки при 650 °С) (а) и температуры прокаливания (для 6 мас. % Ga) (б). Условия эксперимента: кипящий слой, 580 °С, 10 мин, 400 ч<sup>-1</sup>

При увеличении продолжительности стадии дегидрирования до 5 ч каталитические свойства также существенно не изменяются. Такое поведение Al-Ga систем отличается от поведения промышленного Al-Cr катализатора марки КДМ-М, который, хотя и обладает более высокой начальной активностью, имеет более существенное снижение степени превращения во времени.

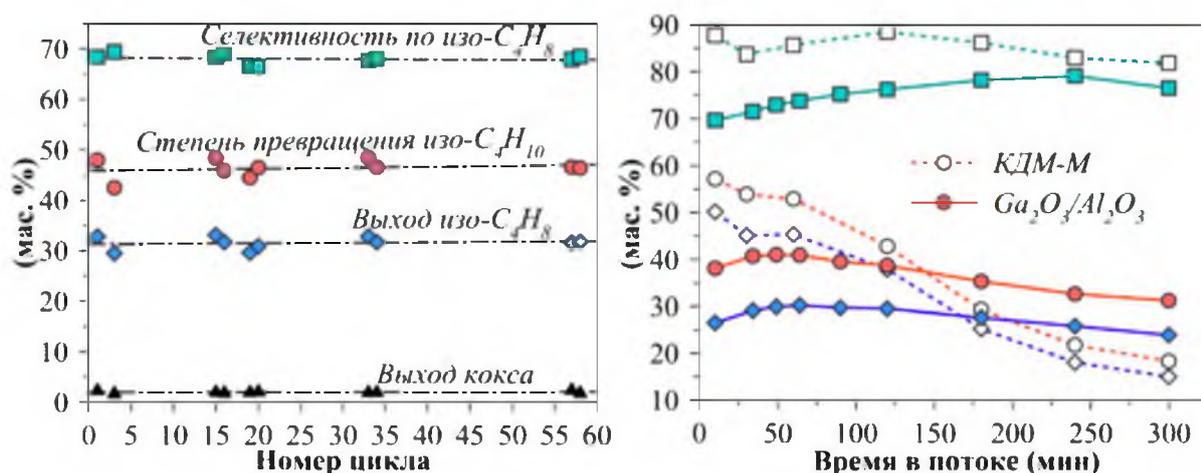


Рисунок 3 – Стабильность 6Ga/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-700 и КДМ-М. Условия эксперимента: кипящий слой, 580 °С; 400 ч<sup>-1</sup>

В таблице 3 представлены каталитические свойства Al-Ga системы после внесения микродобавок платины и калия. Характерно, что введение даже небольшого количества калия (1,25 мас. %) приводит к резкому снижению

степени превращения при повышении селективности. Добавление Pt, в свою очередь, позволяет повысить степень превращения, не оказывая влияния на селективность.

Таблица 3 – Степень превращения изобутана (X, мас. %), селективность по изобутену (S, %) и выход кокса (C, мас. %), полученные при дегидрировании изобутана в кипящем слое Ga, Pt и K-содержащих катализаторов при 580 °С и 400 ч<sup>-1</sup> (по изобутану)

Компонент, нанесенный на Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (мас. %)	Сырье	1-ый цикл			Последний цикл			
		X	S	C	№ цикла	X	S	C
6Ga-700	изо-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	48	68	2,3	16	46	69	1,8
6Ga-1,25K-700	изо-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	–	–	–	16	25	86	–
3Ga-650	изо-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	42	65	2,1	16	45	67	2,0
3Ga-0,1Pt-750	изо-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	65	70	2,9	28	63	70	2,5
	изо-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> +H <sub>2</sub>	–	–	–	98	67	70	1,3
3Ga-0,01Pt-750	изо-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> +H <sub>2</sub>	56	74	1,1	16	58	69	1,4
1,5Ga-0,05Pt-750	изо-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> +H <sub>2</sub>	61	71	1,1	16	61	71	1,1
3Ga-0,1Pt-0,25K-750	изо-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	–	–	–	322	63	83	0,7
	изо-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> +H <sub>2</sub>	61	78	1,3	305	59	82	0,5
3Ga-0,05Pt-0,25K-750	изо-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	–	–	–	199	63	83	0,6
	изо-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> +H <sub>2</sub>	58	83	0,8	309	59	83	0,3

Заметное повышение степени превращения наблюдается уже при введении 0,01 мас. % Pt. При этом важно подчеркнуть, что катализатор, содержащий 0,1% Pt и 0,25% K, обладает более низкой активностью, чем образец, содержащий 3% Ga и 0,25% K (Рисунок 4а).

Наибольший эффект был достигнут при одновременном добавлении как Pt, так и калия к алюмогаллиевой системе. Платина увеличивает степень превращения, а калий улучшает селективность.

Все Ga-Pt-K-содержащие катализаторы обладают высокой стабильностью (Рисунок 4б). Даже после работы в течение 300 циклов, степень превращения и селективность не изменяются. Разбавление сырья водородом препятствует образованию кокса. Содержание кокса после дегидрирования чистого

изобутана в течение 3 часов на 3Ga-0,1Pt-0,25K составляет 1,6 мас. %, а при разбавлении сырья водородом в два раза меньше – 0,8%.

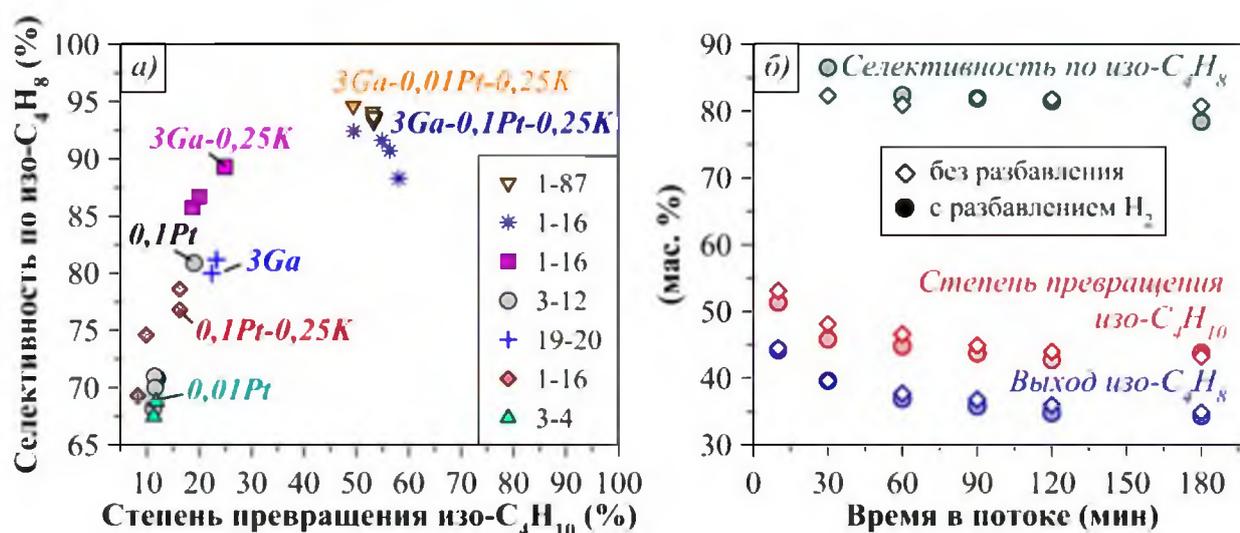


Рисунок 4 – Зависимость селективности от степени превращения для различных катализаторов в стационарном слое при 580 °С, 2000 ч<sup>-1</sup> (по изо-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) и разбавлении H<sub>2</sub> (в легенде указаны номера циклов) (а); и каталитических свойств 3Ga-0,05Pt-0,25K от времени в потоке (кипящий слой, 580 °С, 400 ч<sup>-1</sup> (по изо-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>)) (б). Все представленные катализаторы были прокалены при 750 °С

В Главе 4 представлены кинетические закономерности дегидрирования изобутана на Al-Ga катализаторе, сравнение с катализатором на основе оксида хрома (III) и изучение потенциальной аддитивности между ними. Все эксперименты выполнены при сверхмалом времени пребывания (0,03–0,30 с), что позволило работать вдали от равновесия.

Увеличение температуры реакции и времени пребывания положительно влияет на степень превращения изобутана в присутствии Al-Ga системы (Рисунок 5). В диапазоне низкой степени превращения селективность по изобутену увеличивается, выравниваясь при более высоких значениях, а затем незначительно снижается из-за вторичных реакций крекинга. Поскольку снижение селективности незначительно, последовательные реакции крекинга не были включены в набор реакций для математической модели, которая будет представлена далее.

Помимо изобутена основными продуктами в процессе дегидрирования изобутана на Al-Ga катализаторе являются  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$  и  $\text{C}_4$ -изомеры. Отношение  $\text{C}_3\text{H}_6$  к  $\text{CH}_4$  близко к единице, поэтому можно предположить, что они образовались путем селективного разрыва концевой связи C-C.

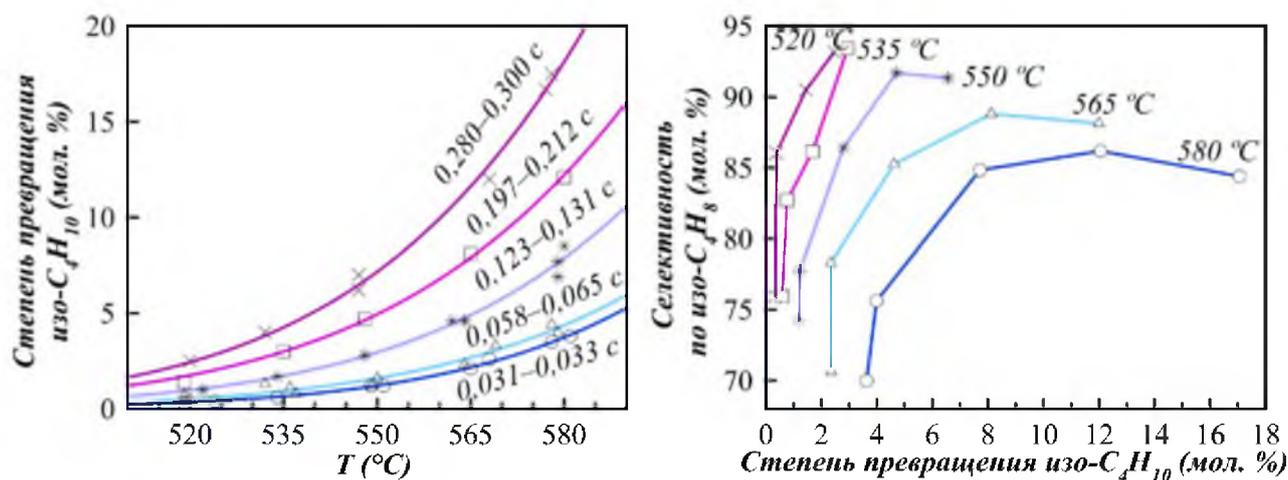


Рисунок 5 – Влияние температуры (Т) и времени пребывания ( $\tau$ ) на степень превращения изобутана (X) (слева) и интегральную селективность по изобутену (справа) для  $6\text{Ga}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Незначительные изменения времени пребывания связаны с разным расширением газа при различной температуре реакции

Кроме того, полученное распределение бутенов не соответствует термодинамическому, а количество 1-, 2-бутенов больше, чем могло бы превратиться из  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  (т.е. примеси в сырье). Это подразумевает дополнительный маршрут их образования. Если превращение изобутена в линейные соединения термодинамически ограничено, то, как показали расчеты, высокие температуры (как при дегидрировании) способствуют изомеризации изобутана в  $n$ -бутан.

В отличие от нанесенного  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  такое же количество нанесенного хрома (6 мас. %) проявляет большую активность при меньшем времени пребывания.

Для совместно нанесенных  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  были получены те же данные, что и для Al-Cr системы, что указывает на отсутствие аддитивного эффекта между этими оксидами. Одно из возможных объяснений предполагает

преимущественную адсорбцию реагентов на  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  из-за более высокого их сродства, в то время как каталитические свойства  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  не проявляются.

Чтобы определить вклад термических реакций в общее превращение изобутана и каталитическое действие внутренней поверхности реактора, был проведен ряд экспериментов без катализатора.

Классический подход к описанию вкладов некаталитической и каталитической реакций в общую кинетику состоит в том, чтобы рассматривать эти вклады как независимые друг от друга. Однако анализ экспериментальных данных показывает, что наблюдаемая скорость превращения изобутана пропорциональна массе катализатора (Рисунок б), за исключением данных, относящихся к времени пребывания  $\sim 0,03$  с. Таким образом, каталитическая скорость не дает ожидаемой зависимости от массы и, следовательно, при дегидрировании изобутана отсутствует аддитивный эффект каталитического и термического вкладов.

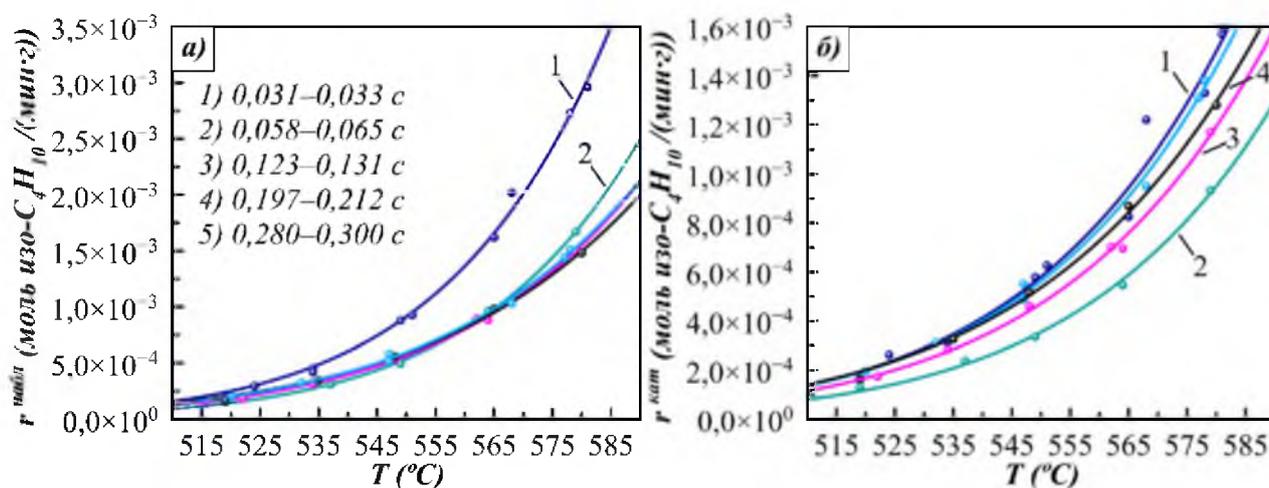


Рисунок 6 – Наблюдаемая (а) и каталитическая (б) скорости превращения изобутана для нанесенного  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  при различных температурах и временах пребывания

Такое отклонение, возможно, связано с ингибированием термических реакций образующимся изобутеном. В начальный момент времени ( $\tau = 0,03$  с) степень превращения изобутана на катализаторе мала и сопоставима со значениями, полученными в реакторе без катализатора. При дальнейшем

увеличении времени пребывания выход изобутена в присутствии катализатора растет, что подавляет термические реакции. Такое объяснение согласуется с результатами изменения селективности по изобутену от степени превращения изобутана.

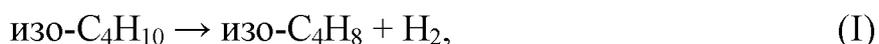
Таким образом, для расчета кинетических параметров были использованы значения наблюдаемой скорости превращения изобутана. Небольшой размер частиц катализатора (меньше 150 мкм) и низкие значения степени превращения исключают влияние массопереноса на кинетику реакций в данной работе.

Зависимости экспериментальных данных в координатах Аррениуса показывают, что Al-Ga катализатор имеет более высокую кажущуюся энергию активации (191 кДж/моль), чем катализатор с Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (105 кДж/моль), хотя наблюдаемые порядки реакции по изобутану были примерно одинаковыми для обоих катализаторов в сопоставимых условиях.

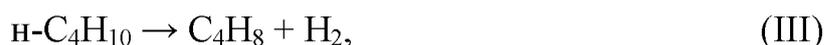
Во *второй части Главы 4* на основании анализа химизма реакций создана кинетическая модель и проведено моделирование кинетики процесса с использованием современных методов статистического анализа.

На основании данных по распределению продуктов в процессе дегидрирования изобутана на Al-Ga катализаторе выбран ряд реакций, исключая обратные реакции:

1) Дегидрирование (I) и деметилирование (II) изобутана:



2) Дегидрирование н-бутана:



где C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> – смесь 1-бутена, цис- и транс-2-бутенов.

3) Изомеризация изобутана:



Для вывода кинетических уравнений рассмотрен набор элементарных реакций (Таблица 4), следуя теории сложных каталитических реакций

Хориути–Темкина. Линейные комбинации элементарных шагов, умноженные на соответствующие стехиометрические числа, сгруппированы в маршруты реакций. Для реакции дегидрирования составлен маршрут, соответствующий обратному механизму Хориути–Поляни.

Таблица 4 – Механизм процесса дегидрирования изобутана на Al-Ga катализаторе

Стадия	Маршрут*			
	N <sup>(I)</sup>	N <sup>(II)</sup>	N <sup>(III)</sup>	N <sup>(IV)</sup>
1) $\text{изоC}_4\text{H}_{10}(\text{г}) + \text{ZO} \equiv \text{изоC}_4\text{H}_9\text{ZOH}$	1	0	0	1
2) $\text{изоC}_4\text{H}_9\text{ZOH} + \text{ZO} \rightarrow \text{изоC}_4\text{H}_8\text{ZOH} + \text{ZOH}$	1	0	0	0
3) $\text{изоC}_4\text{H}_8\text{ZOH} \equiv \text{изоC}_4\text{H}_8(\text{г}) + \text{ZOH}$	1	0	0	0
4) $2\text{ZOH} \equiv \text{H}_2(\text{г}) + 2\text{ZO}$	1	0	1	0
5) $\text{изоC}_4\text{H}_{10}(\text{г}) + \text{ZO} \equiv \text{C}_3\text{H}_7\text{ZOCH}_3$	0	1	0	0
6) $\text{C}_3\text{H}_7\text{ZOCH}_3 + \text{ZO} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{ZOCH}_3 + \text{ZOH}$	0	1	0	0
7) $\text{C}_3\text{H}_6\text{ZOCH}_3 \equiv \text{C}_3\text{H}_6(\text{г}) + \text{ZOCH}_3$	0	1	0	0
8) $\text{ZOCH}_3 + \text{ZOH} \equiv \text{CH}_4(\text{г}) + 2\text{ZO}$	0	1	0	0
9) $\text{нC}_4\text{H}_{10}(\text{г}) + \text{ZO} \equiv \text{C}_4\text{H}_9\text{ZOH}$	0	0	1	-1
10) $\text{нC}_4\text{H}_9\text{ZOH} + \text{ZO} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8\text{ZOH} + \text{ZOH}$	0	0	1	0
11) $\text{C}_4\text{H}_8\text{ZOH} \equiv \text{C}_4\text{H}_8(\text{г}) + \text{ZOH}$	0	0	1	0
12) $\text{изоC}_4\text{H}_9\text{ZOH} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9\text{ZOH}$	0	0	0	1
Примечание – *каждый для реакций (I)–(IV), соответственно.				

Концентрации адсорбированных интермедиатов выражаются через покрытия поверхности ( $\theta_{\text{ZO}_i}$ ) в предположении идеальной поверхности по Ленгмюру. Для адсорбции и десорбции реагентов принято квазиравновесное приближение. Детальный вывод кинетических уравнений дает долю свободных центров на поверхности:

$$\theta_{\text{ZO}} = 1/D, \quad (1)$$

$$D = 1 + P_{\text{изоC}_4\text{H}_{10}}(K_1 + K_5) + \sqrt{\frac{P_{\text{H}_2}}{K_4}} \left( \frac{P_{\text{изоC}_4\text{H}_8}}{K_3} + \frac{P_{\text{C}_3\text{H}_6} P_{\text{CH}_4} K_4 K_7}{P_{\text{H}_2} K_8} + \frac{P_{\text{C}_4\text{H}_8}}{K_{11}} \right) + K_9 P_{\text{нC}_4\text{H}_{10}}, \quad (2)$$

где  $K_1$  и т.д. – константы адсорбции соответствующих стадий;  $P_{\text{изоC}_4\text{H}_{10}}$  и т.д. – парциальное давление изо- $\text{C}_4\text{H}_{10}$  и соответствующих компонентов.

Первоначальная оценка параметров статистическими методами показала, что несколькими слагаемыми, кроме 1,  $K_1 P_{\text{изо}C_4H_{10}}$ ,  $K_9 P_{\text{н}C_4H_{10}}$  в уравнении (2) можно пренебречь.

Таким образом, получаются следующие уравнения скорости для каждого из маршрутов:

$$r^{(I)} = k_2^+ \theta_{\text{изо}C_4H_9ZOH} \theta_{ZO} = k_2^+ K_1 P_{\text{изо}C_4H_{10}} / D^2, \quad (3)$$

$$r^{(II)} = k_6^+ \theta_{C_3H_7ZOCN_3} \theta_{ZO} = k_6^+ K_5 P_{\text{изо}C_4H_{10}} / D^2, \quad (4)$$

$$r^{(III)} = k_{10}^+ \theta_{\text{н}C_4H_9ZOH} \theta_{ZO} = k_{10}^+ K_9 P_{\text{н}C_4H_{10}} / D^2, \quad (5)$$

$$r^{(IV)} = k_{12}^+ \theta_{\text{изо}C_4H_9ZOH} = k_{12}^+ K_1 P_{\text{изо}C_4H_{10}} / D, \quad (6)$$

где  $k_2^+$  и т.д. – константы скорости для соответствующих стадий.

Для сравнения кинетической модели с экспериментальными данными проведен нелинейный регрессионный анализ с использованием модели реактора с идеальным вытеснением. Наблюдаемыми переменными являлись концентрации углеводородов, измеренные на входе и выходе из реактора. Поэтому в расчетах вместо часто используемых парциальных давлений компонентов использованы их мол. % в соответствии с законом действующих масс. Относительная погрешность определяемых параметров (констант скоростей и энергий активации) составляла от 1 до 10%.

Хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных для мольных концентраций основных компонентов и степени превращения  $\text{изо}C_4H_{10}$ , представленных на Рисунке 7, обуславливает применение данной кинетической модели для прогнозирования скоростей образования основных продуктов в зависимости от условий эксплуатации Al-Ga катализатора (температуры процесса, времени контакта и парциального давления изобутана).

Модель описывает экспериментальные данные с высокой точностью, за исключением зависимости селективности продуктов от степени превращения изобутана в области малых значений степени превращения, что связано с более высокой чувствительностью селективности по сравнению со скоростями к механизму реакций. На основании имеющихся экспериментальных данных, в

дальнейшем возможно дополнить предложенную модель путем включения ингибирования алкенами.

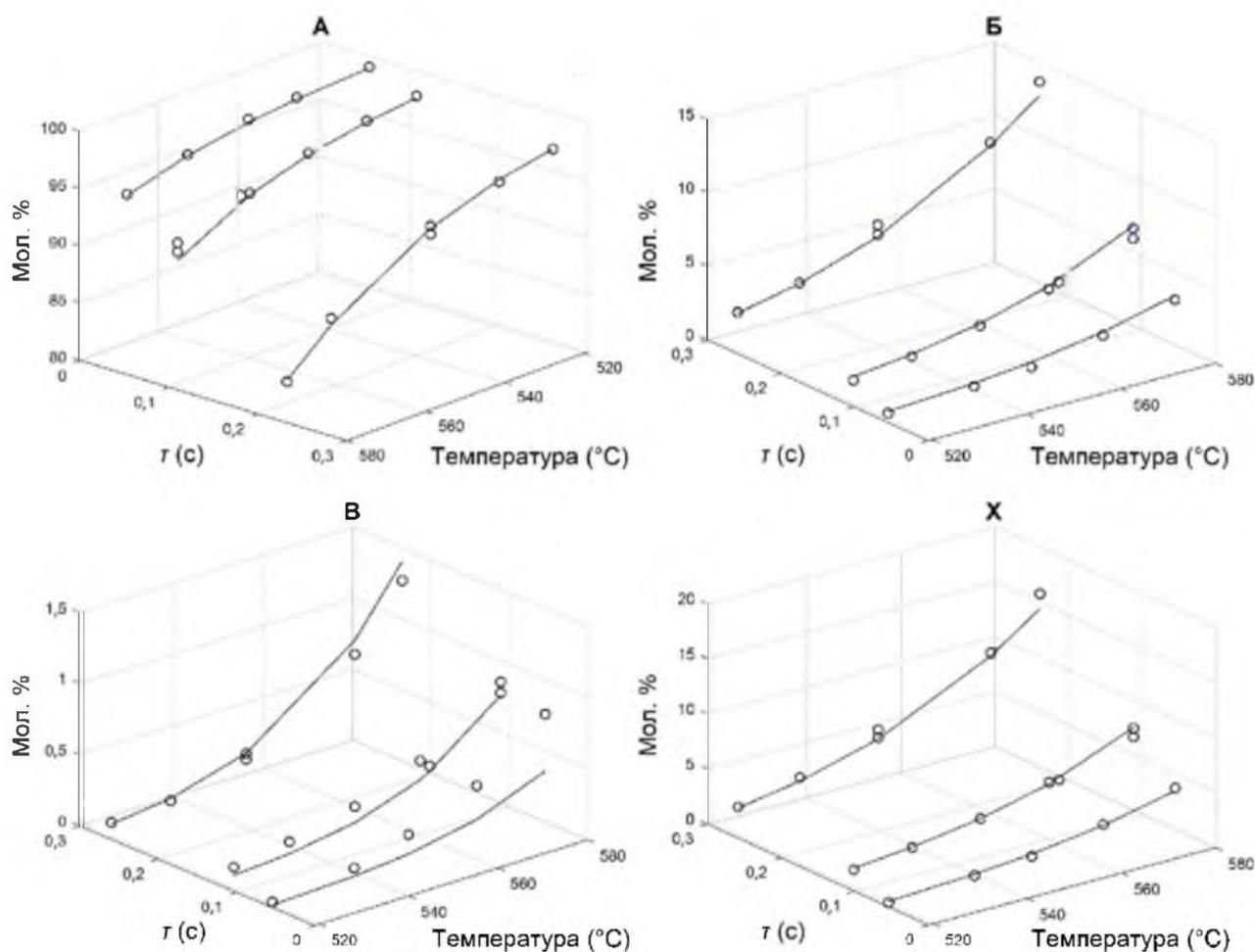


Рисунок 7 – Соответствие расчетных и экспериментальных значений концентраций компонентов (А – изо-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, Б – изо-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, В – C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) и степени превращения (X) изо-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> как функций температуры и времени пребывания (τ)

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1 Проведено детальное исследование физико-химических свойств и фазового состава продуктов термоактивации (ТА) гиббсита – исходного носителя для нанесенных Al-Ga катализаторов дегидрирования изобутана. Установлено, что свойства и морфология продуктов ТА гиббсита зависят от технологии получения гиббсита. Наибольшее количество химически активной аморфной фазы образуется при ТА гиббсита, полученного методом спекания из нефелинового сырья. ТА гиббсита, полученного из бокситов по методу Байера, приводит к преимущественному образованию дисперсной  $\chi$ -фазы  $Al_2O_3$ .

2 Наибольший выход байерита достигается на продукте ТА гиббсита, полученного методом спекания нефелинового сырья. Показано, что регидратация продукта ТА гиббсита, полученного по методу Байера, протекает менее эффективно.

3 Поверхность прокаленных продуктов ТА гиббсита покрыта прочно связанными ОН-группами. По этой причине количество адсорбированного аммиака при изучении кислотных свойств носителя методом термопрограммируемой десорбции зависит от выбранной температуры предварительной обработки образца перед анализом.

4 Каталитическая активность Al-Ga систем и селективность образования изобутена в реакторе с кипящим слоем сохраняется на протяжении по меньшей мере 60 циклов дегидрирования–регенерации. В режиме непрерывного дегидрирования изобутана активность Al-Ga катализаторов практически не меняется на протяжении 5 часов.

5 Впервые показано, что совместное нанесение  $Ga_2O_3$  и  $CrO_x$  не приводит к аддитивному эффекту. В присутствии оксида хрома происходит подавление активности  $Ga_2O_3$ .

6 Исследован вклад термических реакций в суммарную скорость превращения изобутана. Показано, что наблюдаемая скорость превращения

изобутана не является аддитивной величиной термической и каталитической составляющих скорости реакции.

7 Исследованы кинетические закономерности дегидрирования изобутана в присутствии Al-Ga системы. Предложены схема механизма и кинетическая модель реакции с учетом вклада сопутствующих процессов. Хорошее согласие между экспериментальными и расчетными значениями концентраций продуктов реакции позволяет использовать данную модель для прогнозирования скоростей образования основных продуктов в зависимости от условий эксплуатации катализатора (температуры процесса, времени контакта и парциального давления изобутана).

8 Алюмогаллиевые системы с микродобавками платины и калия, являются активными, селективными и устойчивыми в условиях реакции катализаторами, что, по-видимому, объясняется синергетическим эффектом действия активных компонентов. Данные системы могут применяться в качестве альтернативы существующим катализаторам дегидрирования алканов.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

1 Матвеева А. Н., Пахомов Н. А. Переработка отходов мелкой фракции носителя алюмосодержащего катализатора марки КДМ // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2015. – № 31. – С. 18–24.

2 Matveyeva A. N., Pakhomov N. A., Murzin D. Yu. Recycling of wastes from the production of alumina-based catalyst carriers // Ind. Eng. Chem. Res. – 2016. – V. 55. – № 34. – P. 9101–9108.

3 Matveyeva A. N., Zaitseva N. A., Mäki-Arvela P., Aho A., Bachina A. K., Fedorov S. P., Murzin D. Yu., Pakhomov N. A. Fluidized-bed isobutane dehydrogenation over alumina-supported  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  and  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  catalysts // Ind. Eng. Chem. Res. – 2018. – V. 57. – № 3. – P. 927–938.

4 Matveyeva A. N., Omarov Sh. O., Sladkovskiy D. A., Murzin D. Yu. Experimental studies and kinetic regularities of isobutane dehydrogenation over  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  // Chem. Eng. J. – 2019. – V. 372. – P. 1194–1204.

5 Matveyeva A. N., Wärnå J., Pakhomov N. A., Murzin D. Yu. Kinetic modeling of isobutane dehydrogenation over  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst // Chem. Eng. J. – 2020. – V. 381. – P. 122741.

6 Matveyeva A. N., Zaitseva N. A., Pakhomov N. A., Murzin D. Yu. Pt- and K-promoted supported gallia as a highly stable alternative catalyst for isobutane dehydrogenation // Catal. Sci. Technol. – 2020. – V. 10. – P. 7719–7723.

*Материалы конференций:*

7 Матвеева А. Н., Пахомов Н. А. Регидратация продуктов центробежной термоактивации гиббсита – отходов производства катализатора КДМ // Материалы Всерос. науч.-техн. конф. с участием молодых ученых: Инновационные материалы и технологии в дизайне, Санкт-Петербург. – 2015. – С. 101–109.

8 Матвеева А. Н., Пахомов Н. А. Дегидрирование  $\text{C}_3\text{-C}_4$  парафинов в кипящем слое на нанесенных галлий- и хром-оксидных катализаторах // Материалы II науч.-техн. конф. с участием молодых ученых: Научно-технологические функциональные материалы, Санкт-Петербург. – 2016. – С. 86–90.