

На правах рукописи

СЕРЕБРЕННИКОВ ДМИТРИЙ ВЕНИАМИНОВИЧ



**ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ АМИЛЕНОВ
НА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И АМОРФНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТАХ**

1.14.12. Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Уфа-2023

Работа выполнена в лаборатории приготовления катализаторов Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской Академии наук.

Научный руководитель: **Григорьева Нелля Геннадьевна**
доктор химических наук, доцент

Официальные
оппоненты: **Лавренов Александр Валентинович**
доктор химических наук, доцент
Центр новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской Академии наук» (Омский филиал) /
директор

Восмерикова Людмила Николаевна
кандидат химических наук
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской Академии наук /
старший научный сотрудник

Ведущая организация **Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»**

Защита диссертационной работы состоится «23» ноября 2023 г. в 12:00 на заседании диссертационного совета 24.2.428.01 при ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по адресу: 450064, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте www.rusoil.net.

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2023 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Удалова Елена Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Постоянно растущий в мире спрос на автомобильное топливо, а также ужесточение требований к его качеству вынуждает производителей топлива вновь обратить внимание на процессы олигомеризации «легких» олефинов, позволяющие реализовать производство экологически чистых компонентов топлива, не содержащих серу и ароматические соединения, а также изыскивать новые сырьевые ресурсы «легких» олефинов. Поэтому в последние годы активно ведутся исследования, направленные на разработку гетерогенно-каталитических способов димеризации и олигомеризации более широкого круга «легких» олефинов, включая этилен и пентены.

В настоящее время олефины C_5 , в основном, используют в производстве синтетического каучука, а избыточные количества добавляют непосредственно в бензин. Высокая летучесть и реакционная способность амиленов в фотохимических реакциях приводит к тому, что именно они отвечают за образование тропосферного озона. Поэтому возникает необходимость уменьшить содержание пентенов в бензинах и одним из направлений рациональной переработки фракции пентенов в более ценные химические продукты может быть олигомеризация. Полученные соединения применяют как компоненты присадок, растворители, в производстве эпоксидов, аминов, алкиларенов и синтетических жирных кислот. Олигомеры пентенов после гидрирования – перспективные высокооктановые компоненты бензинов (C_{10}), либо дизельного топлива (C_{15+}).

Среди гетерогенных катализаторов олигомеризации важное место занимают цеолитные. Несмотря на то, что промышленные установки олигомеризации олефинов C_3 – C_4 , использующие цеолитные катализаторы, работают с 80-х годов прошлого века, исследованиям по разработке более эффективных катализаторов на основе цеолитов уделяется большое внимание. Это обусловлено тем, что из-за блокирования микропор кристаллической решетки цеолитов продуктами реакции и коксом катализаторы быстро дезактивируются. Одним из приемов улучшения массопереноса в микропористой кристаллической решетке цеолитов и увеличения срока их стабильной работы является создание цеолитных материалов с вторичной мезопористостью.

Работы по олигомеризации пентенов в присутствии цеолитных катализаторов, как с микропористой, так и с микро-мезопористой (иерархической) структурой, пока немногочисленны.

Указанные причины: необходимость переработки пентенов в экологически безопасные соединения, ограниченное количество работ по синтезу практически важных олигомеров пентенов, а также дефицит сведений о применении в олигомеризации пентенов материалов с иерархической пористой структурой обуславливают актуальность данной работы.

Работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ ИНК УФИЦ РАН по теме «Цеолитные материалы различного

структурного типа высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой — новое поколение катализаторов для синтеза практически важных нефтехимических продуктов» №АААА-А19-119022290006-2 и №FMRS-2022-0080, а также при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №20-33-90120) и Министерства образования Республики Башкортостан (НОЦ-ГМУ-2021).

Степень разработанности темы

Олигомеризация «легких» олефинов в присутствии гетерогенных катализаторов, в том числе цеолитов, основательно изучена, однако большинство работ посвящены получению олигомеров пропена и бутена. Показано, что цеолиты с иерархической пористой структурой проявляют более высокую стабильность в олигомеризации олефинов C_3 – C_4 по сравнению с традиционными микропористыми аналогами и позволяют получать продукты реакции с более высокой молекулярной массой. Исследования по олигомеризации пентена и изоамиленов немногочисленны и выполнены, в основном, на катионообменных смолах. Каталитические свойства гранулированных цеолитов с иерархической пористой структурой и мезопористых аморфных алюмосиликатов в олигомеризации «легких» олефинов, и в том числе, пентенов, на момент начала данной работы были не известны.

Цель исследования – разработка эффективных гетерогенно-каталитических способов олигомеризации пентенов с использованием катализаторов, созданных на основе гранулированных иерархических цеолитов и мезопористых аморфных алюмосиликатов.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Исследовать каталитические свойства цеолитных катализаторов с микропористой и иерархической пористой структурой, и аморфных мезопористых алюмосиликатов ASM в олигомеризации *n*-пентена и изопентенов.
2. Выявить основные факторы (химический состав, кислотные свойства алюмосиликатов, характеристики их пористой структуры), влияющие на активность, селективность и стабильность действия катализаторов в олигомеризации *n*-пентена и изопентенов.
3. Изучить влияние условий реакции на конверсию *n*-пентена и изопентенов, выход продуктов, состав, структуру образующихся олигомеров.
4. Разработать высокоактивные и селективные катализаторы на основе кристаллических и аморфных алюмосиликатов для олигомеризации пентенов, обеспечивающие получение олигомеров с заданной структурой и молекулярно-массовым распределением (ММР).

Научная новизна

Впервые проведено систематическое изучение активности, селективности и стабильности новых гетерогенных катализаторов на основе иерархических цеолитов H-Beta (микро-мезопористый, H-Yh (гранулированный микро-мезомакропористый) и аморфных мезопористых алюмосиликатов ASM в синтезе олигомеров пент-1-ена и фракции амиленов. Установлено:

- 1) Создание вторичной мезопористости в микропористой кристаллической структуре цеолита H-Beta с помощью ультрастабилизации (ТПО) или обработки лимонной кислотой, приводящее к уменьшению концентрации кислотных центров, негативно сказывается на активности и селективности катализаторов в олигомеризации пент-1-ена. Комбинированная постобработка (ТПО и воздействие кислоты) позволяет создать микро-мезопористый катализатор (H-Beta-3), обеспечивающий выход олигомеров 82% (68% на микропористом цеолите, 150 °С), и стабильно работающий в течение 5 циклов.
- 2) Формирование в гранулах иерархического цеолита H-Yh дополнительной мезопористости приводит к повышению его активности и стабильности в олигомеризации пентенов, а также получению олигомеров с более широким ММР ($n = 2-5$), чем на исходном катализаторе ($n = 2-3$).
- 3) Активность аморфных мезопористых алюмосиликатов ASM в олигомеризации олефинов C_5 возрастает с увеличением концентрации и силы кислотных центров.

Теоретическая значимость работы заключается в том, что разработан новый подход к синтезу практически важных олигомеров пент-1-ена и изоамиленов, основанный на применении в качестве катализаторов цеолитов H-Yh и H-Beta с иерархической пористой структурой, а также аморфных мезопористых алюмосиликатов ASM. Разработаны способы управления активностью и селективностью исследованных каталитических систем в синтезе олигомеров пентенов.

Практическая значимость работы заключается в том, что созданы активные и стабильные катализаторы олигомеризации олефинов C_5 , обеспечивающие получение олигомеров пент-1-ена с выходом до 99% (H-Yh и H-Beta-3, ASM-20) и олигомеры изоамиленов с выходом до 95% (H-Yh и H-Beta-3, ASM-20). Разработанные способы защищены патентами РФ №№2697885, 2709818, 2783661, 2783680.

Полученные результаты могут использоваться при прогнозировании каталитических свойств цеолитсодержащих каталитических систем и создании новых катализаторов для различных химических процессов.

Методология и методы исследования

Олигомеризацию олефинов C_5 проводили в автоклаве в присутствии катализаторов на основе микропористых и иерархических цеолитов и аморфных мезопористых алюмосиликатов. Для изучения физико-химических характеристик катализаторов использовали рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, ИК- и ЯМР-спектроскопию, сканирующую электронную микроскопию (СЭМ), низкотемпературную адсорбцию азота, термопрограммированную десорбцию аммиака (ТПД NH_3). Состав и структуру полученных соединений устанавливали с использованием методов ГЖХ, ВЭЖХ и ЯМР 1H , ^{13}C -спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии и других методов анализа.

Положения, выносимые на защиту:

- физико-химические свойства новых каталитических систем на основе цеолитов с иерархической пористой структурой H-Yh, H-Beta и аморфных мезопористых алюмосиликатов ASM;
- результаты исследования влияния текстуры, химического состава и кислотных свойств катализаторов на основе цеолитов с микропористой и иерархической структурой на конверсию мономеров, состав продуктов реакции и выход олигомеров;
- результаты исследования влияния кислотных свойств и химического состава аморфных мезопористых алюмосиликатов ASM на конверсию мономеров, состав продуктов реакции и выход олигомеров;
- результаты изучения влияния условий олигомеризации, позволяющие варьировать молекулярно-массовое распределение (ММР) олигомеров и их химическую структуру.

Степень достоверности и апробация работы

Представленные в работе результаты и выводы не противоречат современным научным представлениям, являются достоверными и обоснованными, что подтверждено использованием современных физико-химических методов исследования, воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных с использованием сертифицированных реактивов и материалов, публикацией результатов работы в ведущих рецензируемых изданиях.

Результаты исследований представлены на XII Международной конференции молодых ученых по нефтехимии (Звенигород, 2018); IV Всероссийском (с международным участием) научном симпозиуме «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (Иваново-Суздаль, 2019); XVIII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2019» (Москва – Нижний Новгород – Черноголовка, 2019); XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2020); II Всероссийской молодежной конференции «Современные достижения химии в работах молодых ученых» (Уфа, 2021); IV Российских конгрессах по катализу «Роскатализ» (Казань, 2021); Всероссийских цеолитных конференциях с международным участием «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (Уфа, 2018; Грозный, 2021); XII Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (Грозный, 2021); XV Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы науки и техники-2022» (Уфа, 2022).

Личный вклад автора состоит в поиске, систематизации и анализе литературы, подготовке, проведении и обработке экспериментальных исследований. Автор активно участвовал в обсуждении результатов исследования, подготовке и оформлении публикаций и диссертационной работы, представлял результаты работы на научных конференциях.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность данного направления исследований, сформулированы цель и задачи работы, научная новизна и практическая значимость полученных результатов. В **1-ой главе** (литературный обзор) приведены сведения об областях применения олигомеров пентенов и способах их получения, в том числе с использованием цеолитов и аморфных алюмосиликатов. Во **2-ой главе** описаны условия синтеза и постсинтетических обработок цеолитов и алюмосиликатов ASM, методы исследования их физико-химических свойств, методики синтеза и анализа олигомеров пентенов. В **3-ей главе** приведены физико-химические характеристики катализаторов, результаты изучения их каталитических свойств в олигомеризации пентенов.

1 Физико-химические характеристики катализаторов

Цеолиты Na-Y ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5$) и Na-ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$) синтезированы в ООО «Ишимбайский специализированный химический катализаторный завод», H-ZSM-12 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 34$) и NH_4 -Beta ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 18$) – в АО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза». Цеолит Na-MOR ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 16$) – приобретен в Clariant International, NH_4 -Beta ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$) – в Zeolyst International. Образцы цеолитов в Na-форме переводили в H-форму ионным обменом в растворе NH_4NO_3 и последующей термообработкой на воздухе при $540\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч.

Образцы микро-мезопористых материалов на основе цеолита H-Beta ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$) получали следующим образом: H-Beta-1 – обработкой цеолита H-Beta 0,3Н раствором лимонной кислоты при $85\text{--}90\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч и последующей прокалкой при $540\text{ }^\circ\text{C}$ 3 ч; H-Beta-2 – цеолит H-Beta подвергали высокотемпературной обработке в среде 100%-ного водяного пара (ТПО) при $550\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч; H-Beta-3 – из цеолита H-Beta в три стадии: 1) ТПО при $540\text{ }^\circ\text{C}$, 3 ч; 2) обработка 0,3Н раствором лимонной кислоты; 3) прокалка в среде воздуха при $550\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч.

Гранулированный иерархический Na-Yh и мезопористые алюмосиликаты ASM синтезировали в лаборатории приготовления катализаторов ИНК УФИЦ РАН. Цеолит H-Yh получали многократным ионным обменом образца Na-Yh в растворе NH_4NO_3 с промежуточными термообработками на воздухе. Для приготовления образца H-USYh цеолит H-Yh подвергали высокотемпературной обработке в среде 100%-ного водяного пара (ТПО) при $550\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч. Образец H-USYh a.t. получали из H-USYh в три стадии: 1) ТПО при $540\text{ }^\circ\text{C}$, 3 ч; 2) обработка 1,0Н раствором лимонной кислоты; 3) прокалка в воздухе при $540\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч. Цеолит NiNa-Yh получали ионным обменом образца Na-Yh в растворе $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Образцы Ni/Na-Yh получали методом пропитки по водопоглощению раствором $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ с последующей сушкой при $120\text{ }^\circ\text{C}$ и прокаливанием при $540\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч.

Перед каталитическими испытаниями все образцы катализаторов прокачивали в атмосфере воздуха при $350\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3–4 ч.

В Таблице 1 приведены характеристики изученных цеолитов с микропористой структурой.

Таблица 1 – Физико-химические характеристики образцов микропористых цеолитов

Образец	СК, %	Мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$S_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Равновесная адсорбционная емкость, $\text{см}^3/\text{г}$		Концентрация кислотных центров, $\text{мкмоль NH}_3/\text{г}$		
				H_2O	C_6H_6	C_I	C_{II}	$C_{\text{общ}}$
H-Y	90	5	725	0,27	0,30	963	548	1511
H-MOR	98	10	390	0,16	0,18	634	315	949
H-Beta (18)	97	18	470	0,30	0,30	530	340	870
H-Beta	98	40	726	0,30	0,30	448	307	755
H-ZSM-5	98	38	312	0,14	0,19	421	242	663
H-ZSM-12	97	34	320	0,14	0,18	409	280	689

$СК$ – степень кристалличности;

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ – мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, рассчитанное по результатам элементного анализа;

C_I , C_{II} , $C_{\text{общ}}$ – концентрация «слабых» (I), «сильных» (II) кислотных центров и суммарная концентрация.

Согласно данным РФА и значениям равновесных адсорбционных емкостей по парам H_2O и C_6H_6 , степень кристалличности всех изученных цеолитов близка к 100%.

Суммарная концентрация кислотных центров максимальна на цеолите H-Y, при переходе к более высококремнеземным молекулярным ситам она уменьшается в ряду H-MOR > H-Beta (18) > H-Beta > H-ZSM-12 > H-ZSM-5. В Таблице 2 приведены физико-химические характеристики образцов цеолита H-Beta с микро-мезопористой структурой (H-Beta-1, H-Beta-2, H-Beta-3).

Таблица 2 – Физико-химические характеристики микро-мезопористых образцов H-Beta

Образец	Мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$S_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{микро}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	Концентрация кислотных центров, $\text{мкмоль NH}_3/\text{г}$		
					C_I	C_{II}	$C_{\text{общ}}$
H-Beta	40	625	0,23	0,06	448	242	690
H-Beta-1	45	595	0,21	0,09	410	198	608
H-Beta-2	40	577	0,20	0,10	220	55	275
H-Beta-3	57	619	0,20	0,17	204	145	349

По данным РФА (Рисунок 1), СК исходного цеолита H-Beta равна 98%. При последующих обработках она практически не изменяется.

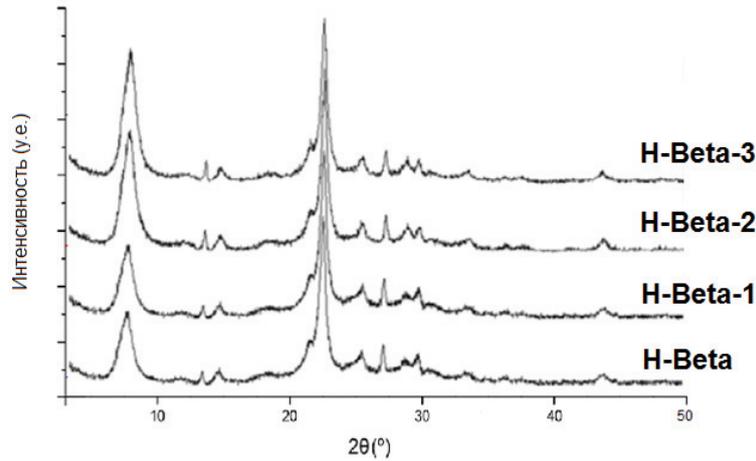


Рисунок 1 – Рентгенограммы образцов Beta

Постобработки образца H-Beta приводят к выходу небольшого количества алюминия из кристаллической решетки цеолита, о чем свидетельствует появление в ЯМР ^{27}Al -спектрах (Рисунок 2) образцов H-Beta-1, H-Beta-2, H-Beta-3 небольшого по интенсивности сигнала в интервале от 0 до 10 м.д.

После кислотной обработки (образец H-Beta-1) объем микропор уменьшается за счет их частичного разрушения, и на 50% увеличивается объем мезопор (Таблица 2). Аналогичный процесс наблюдается при ТПО (H-Beta-2). Максимальный объем мезопор, равный $0,17 \text{ см}^3/\text{г}$, формируется при комбинированной обработке (H-Beta-3). При этом, как уже отмечалось, кристаллическая решетка цеолита не разрушается.

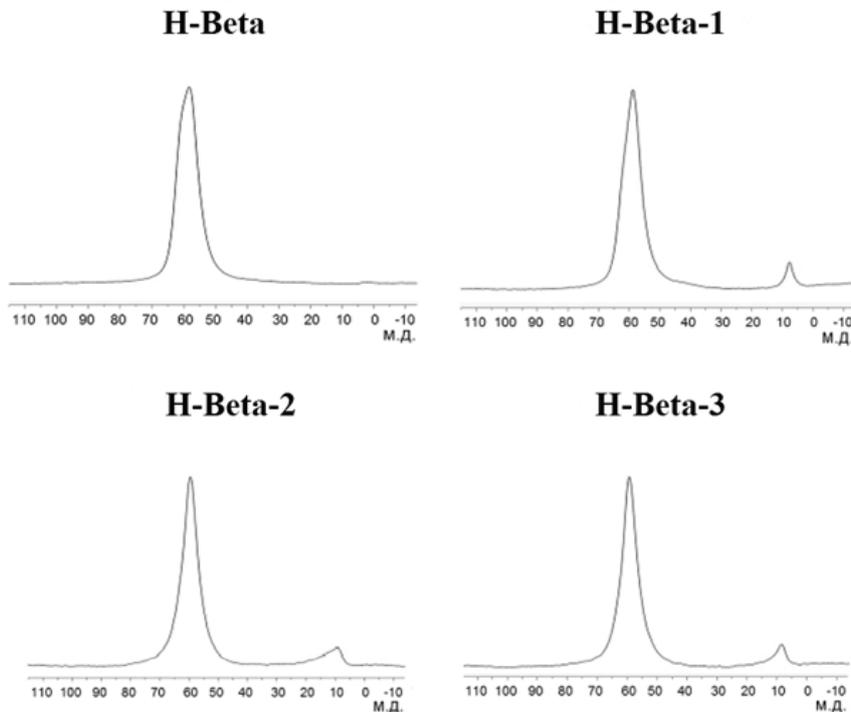


Рисунок 2 – Спектры ВМУ ЯМР ^{27}Al образцов цеолита Beta

Кислотная обработка образца H-Beta (H-Beta-1) сопровождается небольшим уменьшением концентрации «слабых» и «сильных» кислотных центров. В результате ТПО (H-Beta-2) концентрация «слабых» кислотных центров уменьшается в 2 раза, а «сильных» – почти в 5 раз, что может быть связано с блокированием остающихся после обработки кислотных центров оксидными кластерами алюминия. Сделанное предположение подтверждается тем, что при последующей кислотной обработке (H-Beta-3) концентрация «сильных» кислотных центров возрастает почти в 3 раза.

Цеолит H-Yh синтезирован в гранулах и обладает иерархической пористой структурой, которая состоит из микропор отдельных кристаллов цеолита Y, а также мезо- и макропор, формирующихся при синтезе между сростками кристаллов. По данным СЭМ, в цеолите H-Yh помимо исходных кристаллов цеолита H-Y наблюдаются нанокристаллы с размером $15 \div 100$ нм.

Согласно данным РФА (Рисунок 3), исходный образец Na-Yh характеризуется высокой степенью кристалличности (97%). Процесс декатионирования приводит к небольшому снижению кристалличности: СК образца H-Yh – 93%. После деалюминирования образца H-Yh методом ТПО наблюдается дальнейшее уменьшение СК – до 90% (H-USYh). Последующая кислотная обработка ультрастабилизированного цеолита H-USYh позволяет повысить СК до 97% (H-USYh a.t.).

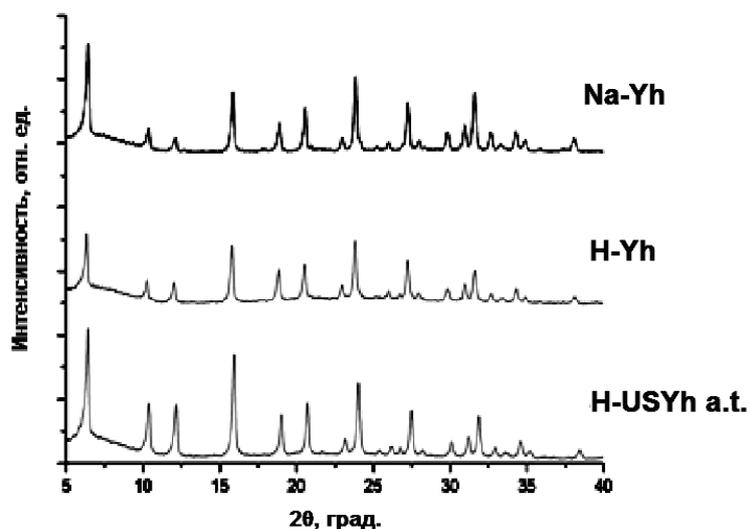


Рисунок 3 – Рентгенограммы образцов: 1 – Na-Yh; 2 – H-Yh; 3 – H-USYh a.t.

Объем мезо- и макропор в цеолите H-Yh несколько выше объема микропор (Таблица 3). После ТПО объем микро- и макропор снижается, а объем мезопор возрастает. Известно, что в результате ТПО в решетке цеолита происходит гидролиз алюминия, который затем может откладываться как в микропорах, так и на внешней поверхности, поэтому после ТПО рекомендуется очищать поверхность цеолитов от внекаркасных отложений кислотой, что позволяет улучшить характеристики пористости образца и обеспечить хороший

доступ к активным центрам. Действительно, обработка H-USYh раствором лимонной кислоты увеличивает объем мезопор образца H-USYh a.t. на 29%.

По данным ТПД аммиака (Таблица 4), иерархический цеолит H-Yh обладает максимальным количеством кислотных центров – 1089 мкмольNH₃·г⁻¹, ТПО приводит к снижению суммарного количества кислотных центров почти вдвое, а «сильных» кислотных центров – в 2,2 раза. Дальнейшее деалюминирование лимонной кислотой незначительно влияет на количество кислотных центров.

Таблица 3 – Физико-химические характеристики цеолитов H-Yh

Образец	α_{Na}	C К	SiO ₂ / Al ₂ O ₃ *	S _{БЭТ} , м ² /г	V _{микро} , см ³ /г	V _{мезо} , см ³ /г	V _{макро} , см ³ /г	V _{общий} , см ³ /г
Na-Yh	-	97	5,8	635	0,27	0,06	0,19	0,52
H-Yh	0,95	93	7,3	639	0,23	0,10	0,20	0,53
H-USYh	0,95	90	10,5	536	0,19	0,14	0,18	0,51
H-USYh a.t.	0,97	97	13,7	638	0,20	0,18	0,20	0,58

*SiO₂/Al₂O₃** – мольное отношение SiO₂/Al₂O₃, рассчитанное по параметру элементарной ячейки (a₀).

Таблица 4 – Кислотные свойства образцов цеолитов по данным ТПД аммиака

Образец	Концентрация кислотных центров, мкмольNH ₃ /г		
	C _I	C _{II}	C _{общ}
H-Yh	655	434	1089
H-USYh	396	195	591
H-USYh a.t.	355	176	531

Среди изученных Ni-модифицированных образцов в Ni/Na-Yh присутствуют, в основном, слабые льюисовские кислотные центры (ЛКЦ) и небольшое количество брэнстедовских кислотных центров (БКЦ). Заметное количество БКЦ содержится в полученном ионным обменом образце NiNaYh и, особенно, в H-Yh. Обнаруженные в указанных образцах ЛКЦ можно отнести к сильным.

Концентрация БКЦ (Таблица 5) уменьшается в ряду: H-Yh > NiNaYh > Ni/Na-Yh; концентрация ЛКЦ – в ряду: NiNaYh > Ni/Na-Yh > H-Yh.

Для всех образцов алюмосиликатов ASM характерно узкое распределение размера пор от 4-6 нм (Таблица 6). Объем мезопор в образцах ASM составляет 92–93 % от общего объема пор. С ростом соотношения SiO₂/Al₂O₃ от 20 до 80 наблюдается увеличение объема мезопор и удельной поверхности алюмосиликатов. Концентрация кислотных центров («слабых» и «сильных»)

максимальна в образце ASM-10 и уменьшается с повышением соотношения каркасных атомов Si/Al.

Таблица 5 – Кислотные свойства образцов цеолита Yh по ИК-спектроскопии адсорбции/десорбции пиридина

Образец	Концентрация кислотных центров, мкмоль пиридина·г ⁻¹					
	БКЦ			ЛКЦ		
	150 °С	250 °С	350 С	150 °С	250 °С	350 °С
Ni/Na-Yh	13	7	0	667	56	5
NiNa-Yh	106	63	19	712	423	151
H-Yh	513	388	275	169	120	102

БКЦ – бренстедовские кислотные центры; ЛКЦ – люисовские кислотные центры

Таблица 6 – Физико-химические характеристики алюмосиликатов ASM

Образец	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	S _{БЭТ} , м ² /г	V _{микро} , см ³ /г	V _{мезо} , см ³ /г	d _{пор} , нм	Концентрация кислотных центров, мкмоль NH ₃ /г		
						C _I	C _{II}	C _{общ}
ASM-20	20	632	0,05	0,67	4,9	280	135	415
ASM-40	40	640	0,05	0,70	5,0	271	127	398
ASM-80	80	713	0,06	0,78	5,2	129	62	191

2 Каталитические свойства кристаллических и аморфных алюмосиликатов в олигомеризации пент-1-ена

Олигомеризацию пент-1-ена осуществляли в непрерывно вращающихся автоклавах при 110–200 °С. Массовое содержание цеолитного катализатора в расчете на олефин составляло 5–20 %. Продукты анализировали методами ГЖХ и ВЭЖХ. Продукты идентифицировали методом хроматомасс-спектрометрии.

Исследование состава продуктов, полученных из пент-1-ена на цеолитных катализаторах, показывает, что олефин легко изомеризуется в *цис*- и *транс*-пент-2-ены, скелетные изомеры наблюдаются в очень незначительных количествах. Олигомеры представлены, в основном, ди- (C₁₀H₂₀), три- (C₁₅H₃₀) и тетрамерами (C₂₀H₄₀) пентенов. Образовавшиеся олигомеры, как и исходные пентены, при повышенной температуре (≥150 °С) могут подвергаться деструкции с образованием «легких» углеводородов, которые далее олигомеризуются с образованием соединений C₆–C₉, C₁₁–C₁₄, C₁₆–C₁₉ (олигомеры продуктов крекинга, ОПК) (Схема 1).

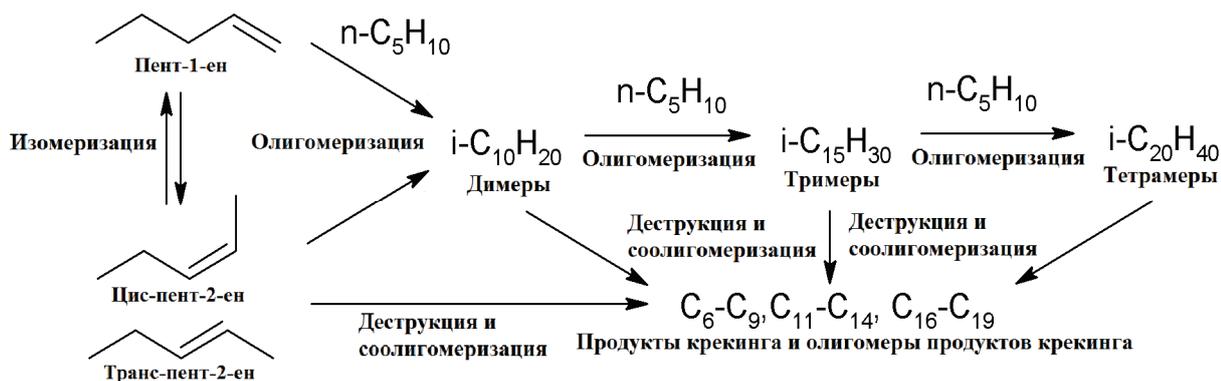


Схема 1 – Превращения пент-1-ена на цеолитных катализаторах

Результаты исследования **каталитических свойств микропористых цеолитных катализаторов** в олигомеризации пент-1-ена показаны на Рисунке 4.

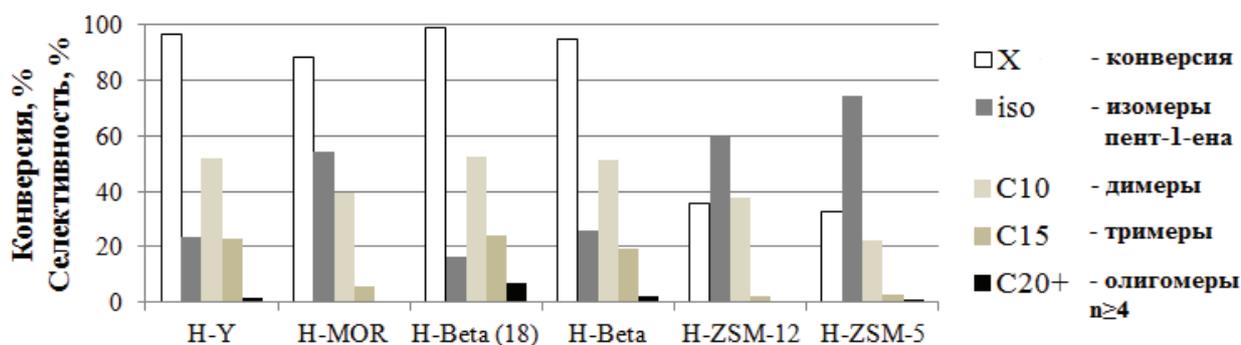


Рисунок 4 – Конверсия пент-1-ена (X) и состав продуктов на цеолитах различного структурного типа (150 °С, 10% мас. катализатора, 5 ч)

Наблюдаемые различия в активности и селективности катализаторов обусловлены как структурными особенностями кристаллической решетки цеолитов, так и концентрацией присутствующих в них кислотных центров. Наиболее активны в олигомеризации пент-1-ена широкопористые цеолиты H-Y и H-Beta (18) с 3-мерной системой полостей или каналов и высокой концентрацией «сильных» кислотных центров, что обеспечивает получение олигомеров пентенов с выходом до 97–99 %. В составе олигомеров присутствуют соединения со степенью олигомеризации $n = 2 \div 6$. На этих же цеолитах получали максимальное количество продуктов крекинга. Среднепористые цеолиты (H-ZSM-5) или цеолиты с одномерной системой каналов (H-MOR, H-ZSM-12) менее активны в реакции и позволяют синтезировать, в основном, димеры пентенов.

Для улучшения массопереноса в микропористой кристаллической решетке цеолитов (что должно замедлить дезактивацию, увеличить срок работы катализатора, а также создать возможность образования более объемных молекул олигомеров), были приготовлены образцы с вторичной мезопористостью – **микро-мезопористые цеолиты H-Beta-1-3**, каталитические свойства которых в олигомеризации пент-1-ена представлены в Таблице 7.

Таблица 7 – Конверсия и выход продуктов на образцах цеолита Beta в олигомеризации пент-1-ена

Катализатор	Конверсия, % мас.	Выход, % мас.			
		Пент-2-ен	C ₁₀	C ₁₅	C ₂₀₊
H-Beta	59,9	27,0	29,3	2,8	0,9
H-Beta-1	78,7	48,3	22,6	6,8	0,9
H-Beta-2	27,5	21,4	4,4	1,5	0,3
H-Beta-3	57,4	37,8	14,2	5,1	0,3

Условия реакции: 110 °С, 10% мас., 5 ч

С максимальной конверсией (79%) пентен превращается в присутствии образца H-Beta-1. При этом выход изомеров достигает 48%, а суммы олигомеров – 30%. Самая низкая конверсия пентена (27%) наблюдается в присутствии образца цеолита, подвергнутого ТПО (H-Beta-2), что объясняется низкой концентрацией присутствующих в катализаторе «сильных» кислотных центров. Выход олигомеров пентена на указанном образце составляет 6%, основные продукты реакции – изомеры пентена.

Сопоставление кислотных свойств образцов цеолита H-Beta и выхода олигомеров показывает, что уменьшение концентрации кислотных центров приводит к снижению выхода олигомеров. Активность образцов цеолита Beta в олигомеризации и выход олигомеров пентена уменьшаются в следующем ряду: H-Beta > H-Beta-1 > H-Beta-3 > H-Beta-2. В составе олигомеров, синтезированных на микро-мезопористых образцах, растет доля олигомеров $n \geq 3$. Соотношение димеры/тримеры максимально в олигомерах, полученных в присутствии цеолита H-Beta (димеры/тримеры = 6) и уменьшается на микро-мезопористых образцах: H-Beta-1 – 3.3; H-Beta-2 – 2.7; H-Beta-3 – 2.8.

В присутствии иерархического цеолита H-Beta-3 исследовано влияние температуры (Рисунок 5а) и количества катализатора (Рисунок 5б) на конверсию мономера и состав продуктов.

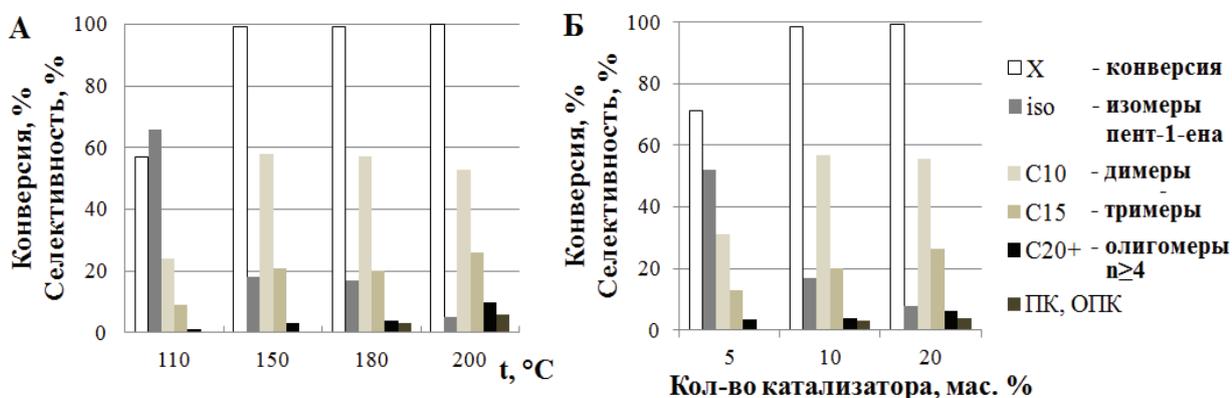


Рисунок 5 – Влияние температуры (а) и количества катализатора (б) на конверсию пент-1-ена и состав продуктов реакции (А – 110–200 °С, 10% мас. цеолита H-Beta-3, 5 ч; Б – 180 °С, 5–20% мас. цеолита H-Beta-3, 5 ч)

Повышение температуры со 110 до 150 °С приводит к повышению конверсии пент-1-ена до 98–100 % и уменьшению в 3,5 раза селективности образования изомеров пент-1-ена. Выход олигомеров возрастает в 2 раза и достигает 82%. Дальнейшее повышение температуры до 200 °С способствует увеличению доли тримеров и более высокомолекулярных соединений в составе олигомеров. Негативное влияние высокой температуры заключается в усилении процессов деструкции и повышении количества ОПК (с 1% при 150 °С до 15% при 200 °С).

Наиболее селективно и с максимальным выходом олигомеризация при 180 °С идет в присутствии 10–20 % катализатора (Рисунок 5б). При уменьшении количества катализатора до 5% реакция идет с невысокой конверсией (72%) и образованием преимущественно изомеров, а не олигомеров пентена.

Исследование стабильности действия образцов микропористого H-Beta и иерархического H-Beta-3 (Рисунок 6) в олигомеризации пент-1-ена показало, что наиболее стабильным является цеолит с микро-мезопористой структурой. На образце H-Beta-3 конверсия пент-1-ена практически не изменялась после 4-х циклов олигомеризации, в то время как на образце H-Beta уменьшение конверсии мономера наблюдали уже во 2-м цикле.

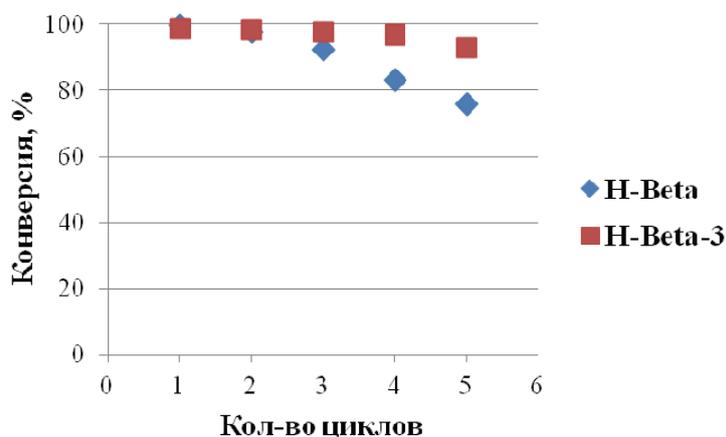


Рисунок 6 – Сравнение стабильности действия образцов H-Beta и го H-Beta-3 в олигомеризации пент-1-ена (180 °С, 10% мас., 5 ч)

Каталитические свойства гранулированных цеолитов Yh с иерархической пористой структурой в олигомеризации пент-1-ена приведены в Таблице 8.

В изученных условиях на образце H-Yh конверсия пент-1-ена полная, суммарный выход олигомеров составляет 94%, выход изомеров в продуктах незначительный – 6%. Выход димеров и олигомеров $n \geq 3$ составляет 62 и 30 %, соответственно.

Образец H-USYh по активности в олигомеризации пент-1-ена заметно уступает исходному образцу H-Yh (Таблица 8), что связано, по-видимому, с понижением концентрации кислотных центров после ультрастабилизации и негативным влиянием внекаркасных частиц алюминия, блокирующих

кислотные центры. Конверсия пент-1-ена и суммарный выход олигомеров на H-USYh ниже, чем на цеолите H-Yh, в составе олигомеров присутствуют только димеры и тримеры.

Последующая обработка ультрастабилизированного образца лимонной кислотой (H-USYh a.t.) способствует повышению активности в олигомеризации пент-1-ена. Конверсия мономера на образце H-USYh a.t. практически полная, выход олигомеров близок к полученному на исходном образце H-Yh. В составе олигомеров появляются тетрамеры, причем выход их в 3.5 раза выше, чем на образце H-USYh. Более высокая активность образца H-USYh a.t. и достигаемое на нем более широкое молекулярно-массовое распределение олигомеров пентена, являются, по-видимому, результатом увеличения объема мезопор, приводящего к снижению диффузионных ограничений при перемещении молекул мономеров и олигомеров.

Таблица 8 – Конверсия и выход продуктов на образцах цеолита Yh в олигомеризации пент-1-ена

Катализатор	Конверсия, % мас.	Выход, % мас.			
		пент-2-ен	C ₁₀	C ₁₅	C ₂₀₊
Na-Yh	3,5	3,5			
H-Yh	99,6	6,4	62,1	26,6	3,9
H-USYh	85,8	15,6	49,0	20,9	0,3
H-USYh a.t.	99,7	5,0	60,8	24,7	6,8
Ni/Na-Yh	96,1	70,2	16,0	7,5	2,3
NiNa-Yh	99,9	0,5	65,7	25,1	6,6

Условия реакции: 150 °С, 10 мас.%, 5 ч

Исходный образец Na-Yh практически не активен в олигомеризации: конверсия пентена составляет 3,5%, в продуктах присутствуют только изомеры пент-1-на. После нанесения оксида никеля конверсия пент-1-ена возрастает до 96,1%, однако основными продуктами реакции являются изомеры пент-1-ена. Появление олигомеров пентенов в количестве 25,8% можно объяснить появлением достаточного для протекания олигомеризации сильных кислотных центров.

Образцы цеолита NiNa-Yh, приготовленные с помощью ионного обмена Na⁺ на Ni²⁺, показывают высокую активность в олигомеризации пент-1-ена. В реакционной массе, полученной на катализаторе NiNa-Yh, суммарный выход олигомеров достигает 99,4%, что выше, чем на близком по активности образце H-Yh (92,6%), обладающем максимальной концентрацией БКЦ.

Исследование стабильности действия микропористого и иерархических образцов цеолита Y в олигомеризации пент-1-ена показало (Рисунок 7), что на иерархических цеолитах H-Yh и H-USYh a.t. конверсия пент-1-ена не изменяется после 5 циклов олигомеризации, в то время как на приведенном для сравнения микропористом цеолите H-Y уменьшение конверсии мономера

начинается уже во 2-м цикле. Исследование стабильности образца NiNa-Yh в олигомеризации пент-1-ена показало, что цеолит Y с очень активными катионами Ni^{2+} дезактивируется быстро: уменьшение конверсии наблюдается уже после первого цикла работы.

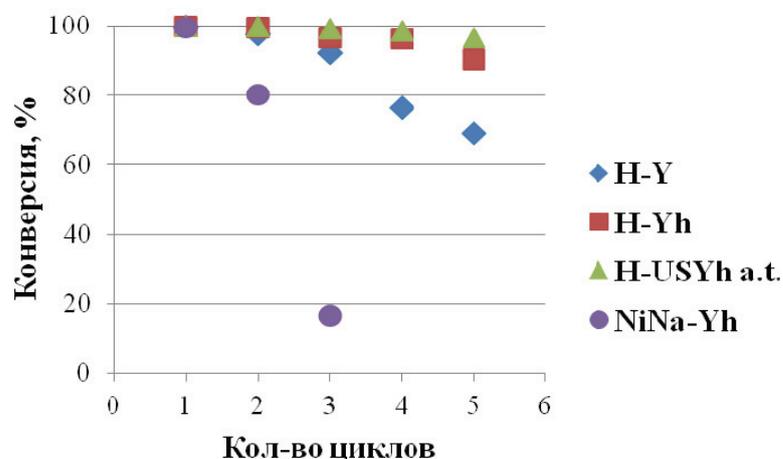


Рисунок 7 – Сравнение стабильности действия образцов H-Y, H-Yh, H-USYh a.t., NiNa-Yh в олигомеризации пент-1-ена (180 °С, 10% мас., 5 ч)

Изучены каталитические свойства аморфных мезопористых алюмосиликатов ASM с различным мольным соотношением SiO_2/Al_2O_3 (20, 40, 80) в олигомеризации пент-1-ена (Таблица 9).

Таблица 9 – Конверсия и выход продуктов на алюмосиликатах ASM с различным мольным соотношением SiO_2/Al_2O_3 в олигомеризации пент-1-ена

Катализатор	Конверсия, % мас.	Выход, % мас.				
		пент-2-ен	C_{10}	C_{15}	C_{20+}	ПК, ОПК
ASM-20	96,8	61,2	22,8	11,5	1,3	-
ASM-40	95,3	67,6	16,9	10,1	0,7	-
ASM-80	67,3	62,2	4,6	0,5	-	-

Условия реакции: 110 °С, 10% мас., 5 ч.

Максимальные значения конверсии пент-1-ена (более 95%) достигнуты на образцах ASM-20 и ASM-40, обладающих наиболее высокой концентрацией кислотных центров. Суммарный выход олигомеров достигает 36.9% на алюмосиликате ASM-20 и уменьшается с ростом мольного соотношения SiO_2/Al_2O_3 . Это свидетельствует, что для алюмосиликатов выход олигомеров зависит, в первую очередь от кислотности, поскольку с повышением соотношения SiO_2/Al_2O_3 от 20 до 80 происходит уменьшение концентрации кислотных центров.

В составе олигомеров, образующихся на ASM-20, присутствуют ди-, три-, тетрамеры. Соотношение димеров к олигомерам со степенью олигомеризации n

≥ 3 составляет 1.8. Олигомеры, полученные на менее кислотных образцах ASM-40 и ASM-80, характеризуются более узким молекулярно-массовым распределением. Так, в составе олигомеров, полученных на алюмосиликате ASM-40, содержатся преимущественно олефины с $n = 2$ и 3, а в составе олигомеров, синтезированных на образце ASM-80, присутствуют, в основном, димеры.

Мы сравнили результаты, полученные при олигомеризации н-пентена в присутствии катализаторов с одинаковым мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: алюмосиликата ASM-40 и цеолита H-Beta ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=40$). Оказалось, что в изученных условиях (110 °С, 10% мас.) на цеолите конверсия мономера ниже, а выход олигомеров близок к достигнутым на алюмосиликате ASM-40: 33,0% на цеолите H-Beta, на ASM-40 – 27,7%.

Мезопористая структура алюмосиликатов ASM облегчает доступ реагентам к активным центрам и создает возможности для образования олигомеров с более высокой молекулярной массой, чем на микропористом цеолите H-Beta. Это отражается на составе олигомеров: на алюмосиликате ASM-40 отношение димеров к олигомерам со степенью олигомеризации $n \geq 3$ составляет 1.6, а на цеолите H-Beta – 7.9.

Исследование стабильности действия образцов цеолита H-Beta и алюмосиликатов ASM ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$ и 40) (Рисунок 8) в олигомеризации пент-1-ена показало, что наиболее стабильными являются алюмосиликаты с мезопористой структурой. На образце ASM-40 конверсия пент-1-ена практически не изменилась после четырех циклов олигомеризации, на образце ASM-20 конверсия уменьшилась на 3%, в то время как на цеолите H-Beta снижение конверсии мономера происходит уже во 2-м цикле.

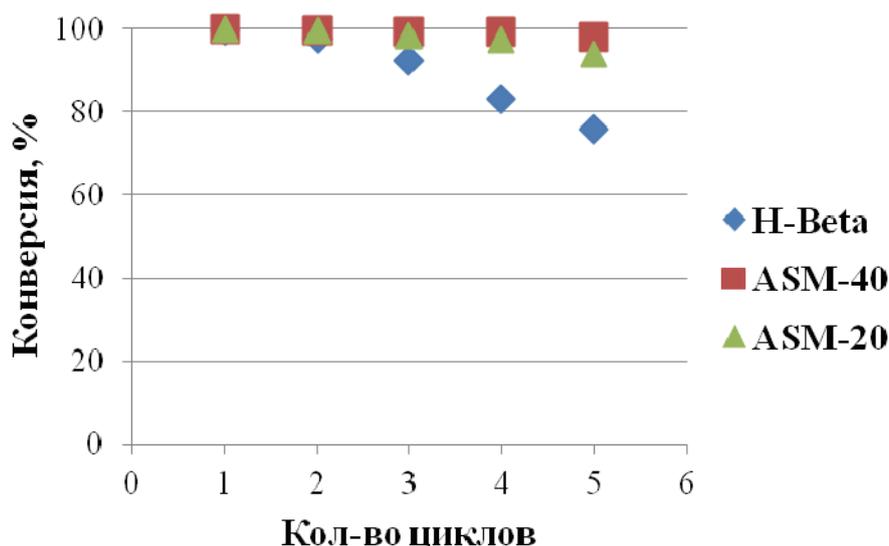


Рисунок 8 – Сравнение стабильности действия цеолита H-Beta и алюмосиликатов ASM в олигомеризации пент-1-ена.

Условия реакции: 180 °С, 10% мас., 5 ч

3 Каталитические свойства кристаллических и аморфных алюмосиликатов в олигомеризации изоамиленов

В Таблице 10 приведены результаты олигомеризации фракции изо-пентенов в присутствии катализаторов, отличающихся текстурой, химсоставом и кислотными свойствами: микропористых цеолитах H-Y и H-Beta, иерархическом цеолите H-Yh, мезопористых аморфных алюмосиликатах ASM.

Таблица 10 – Конверсия и выход продуктов на цеолитах с микропористой и иерархической структурой и мезопористых алюмосиликатах ASM в олигомеризации изоамиленов

Катализатор	Конверсия, % мас.	Выход, % мас.			
		C ₁₀	C ₁₅	C ₂₀₊	ПК, ОПК
H-Y	90,5	70,8	9,4	-	10,3
H-Beta	83.0	74,2	5,6	-	3,2
H-Yh	93,6	67,2	13,7	0,5	12,2
ASM-20	91.3	61,1	14,4	0,5	15,3
ASM-40	85.0	64,0	9,9	-	11,1
ASM-80	42.4	40,8	1,6	-	-

Условия реакции: 110 °С, 10% мас. катализатора, 5 ч

В ряду цеолитных катализаторов максимальную конверсию исходных олефинов наблюдали на иерархическом цеолите H-Yh, на микропористых цеолитах конверсия мономеров ниже. Суммарный выход олигомеров близок на всех трех образцах: H-Beta (79,8%), H-Yh (81,4%), H-Y(80,2%). Олигомеры, полученные на иерархическом катализаторе H-Yh, характеризуются более широким ММР, чем полученные на микропористых катализаторах. В первом случае во фракции присутствуют ди-, три- и тетрамеры, а во 2-м – только ди- и тримеры. Отметим также, что в продуктах реакции, полученных на цеолите H-Yh, содержится повышенное количество низкомолекулярных олигомеров ОПК. Это связано с тем, что более высокомолекулярные олигомеры более склонны к побочным реакциям и легче подвергаются деструкции.

В ряду мезопористых алюмосиликатов наиболее активен обладающий высокой кислотностью образец ASM-20 (Таблица 7), с ростом мольного соотношения SiO₂/Al₂O₃ конверсия мономеров снижается. Выходы олигомеров, полученных на алюмосиликатах ASM-20 и ASM-40, близки и составляют 76,0 и 73,9 %, в то время как на образце ASM-80 выход олигомеров значительно ниже – 42,4%. В составе олигомеров преобладают димеры, что обусловлено, по-видимому, следующим: образующиеся из изоамиленов димерные карбкатионы имеют более разветвленную структуру, чем димерные карбкатионы из н-пентена, и это (повышенная разветвленность) осложняет дальнейший рост цепи. Стерические препятствия ограничивают взаимодействие высокоразветвленных димерных карбкатионов со следующей молекулой

мономера, поэтому указанные карб-катионы стабилизируются с образованием изодеценов, в то время как менее разветвленные димерные карбкатионы пентенов вступают в реакцию со следующей молекулой *n*- или изо-пентена с получением три- и тетрамеров.

С уменьшением кислотности в составе олигомеров возрастает содержание димеров. Так, соотношение димеры/тримеры возрастает в ряду: 4,2 (ASM-20) < 6,5 (ASM-40) < 25,5 (ASM-80).

Таким образом, в олигомеризации изоамиленов иерархический цеолит H-Yh и мезопористые алюмосиликаты ASM-20, ASM-40 проявляют высокую активность и позволяют получать олигомеры с более широким молекулярно-массовым распределением, чем микропористые цеолиты.

В опытах с повторным использованием катализатора при олигомеризации изоамиленов (Рисунок 9) наблюдали снижение конверсии олефинов в каждом последующем цикле как на материалах с иерархической (H-Yh) или мезопористой структурой (алюмосиликат ASM-40), так и на микропористых цеолитах H-Y и H-Beta. Однако следует отметить, что на мезопористых катализаторах конверсия уменьшается медленнее, чем на микропористых, так как в мезопорах ограничение диффузии молекул, участвующих в реакции, значительно меньше, чем в микропорах цеолита, и блокировка пор продуктами реакции идет не так быстро.

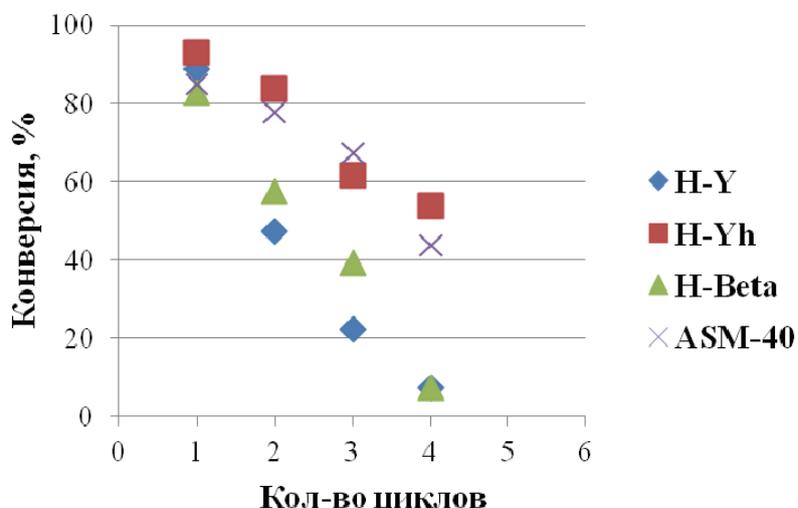


Рисунок 9 – Сравнение стабильности действия катализаторов в олигомеризации изоамиленов. Условия реакции: 110 °С, 10% мас., 5 ч

5 Структурные характеристики олигомеров олефинов C₅

Для получения наиболее полного представления о структуре синтезированных соединений, из реакционной массы выделяли фракцию димеров (C₁₀) и фракцию тримеров пентенов (C₁₅), а затем исследовали состав полученных фракций с помощью методов хромато-масс-спектрологии, ЯМР-спектрологии, в том числе количественной спектрологии ЯМР ¹H, ¹³C и

эксперимента DEPT 135 Фракции олигомеров дополнительно гидрировали, полученные деканы и пентадеканы анализировали с помощью указанных методов.

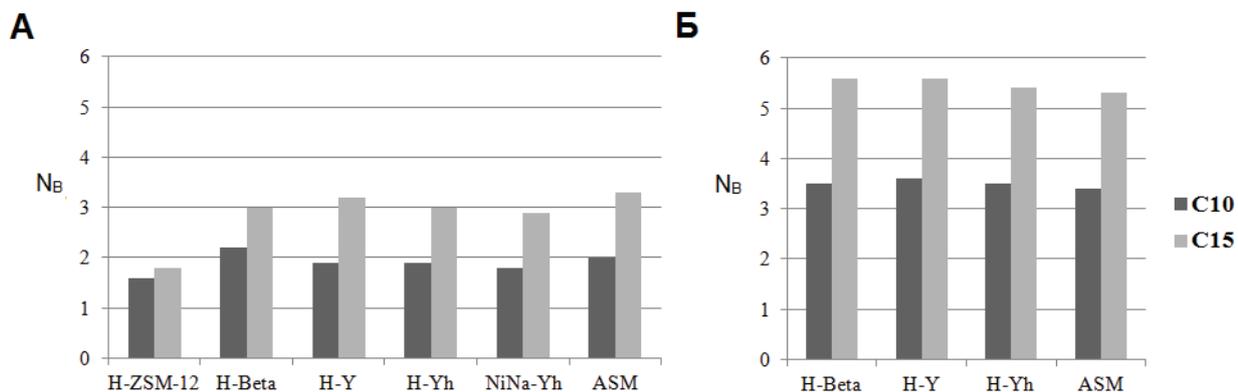


Рисунок 10 – Степень разветвленности (N_B) гидрированных димеров (C10) и тримеров (C15) пент-1-ена (А) и изоамиленов (Б). Условия реакции олигомеризации: 150 °С, 20% мас., 5 ч

Анализ структурных параметров показал (Рисунок 10, А), что полученные гидрированные димеры пент-1-ена представляют собой смесь моно- и дизамещенных изодеканов, а тримеры – ди- и тризамещенных изопентадеканов. Гидрированные димеры изоамиленов являются преимущественно три- и тетразамещенными изодеканами, а тримеры – пента- и гексазамещенными изопентадеканами (Рисунок 10, Б).

В ряду исследованных катализаторов разветвленность димеров пент-1-ена увеличивается при переходе к широкопористым цеолитам с трехмерной системой каналов и мезопористым алюмосиликатам: H-ZSM-12 < H-Y ≈ H-Yh < ASM < H-Beta. Димеры, полученные на цеолите NiNaYh (характеризуется наиболее низкой концентрацией БКЦ среди изученных катализаторов), представляют собой менее разветвленные соединения по сравнению с димерами, полученными на цеолите H-Yh.

Аналогичные зависимости получены при исследовании структурных характеристик тримеров пент-1-ена.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Исследована олигомеризация олефинов C_5 в присутствии цеолитов с микро- и иерархической (микро-мезо, микро-мезо-макро-) пористой структурой, а также аморфных мезопористых алюмосиликатов ASM. Разработаны эффективные способы олигомеризации пент-1-ена и фракции изоамиленов с выходами олигомеров до 99%.
2. Среди микропористых цеолитных катализаторов наиболее активны в олигомеризации как пентена-1, так и изопентенов, широкопористые цеолиты H-Y, H-Beta с высокой концентрацией сильных кислотных центров, на которых выход олигомеров с числом мономерных звеньев от 2 до 6 достигает 75–80 %. Среднепористые цеолиты (H-ZSM-5) или цеолиты с

одномерной системой каналов (H-MOR, H-ZSM-12) менее активны в реакции и позволяют синтезировать, в основном, димеры пентенов. Показано, что трехмерная канальная структура цеолита способствует получению высокоразветвленных олигомеров пентена.

3. Исследование каталитических свойств образцов микро-мезопористых цеолитов H-Beta(1-3) в олигомеризации пент-1-ена показало, что выход олигомеров пентена зависит, главным образом, от кислотности катализаторов и уменьшается симбатно снижению концентрации кислотных центров в ряду: H-Beta (33%) > H-Beta-1 (30%) > H-Beta-3 (20%) > H-Beta-2 (6%) (110 °C, 10% мас., 5 ч). Микро-мезопористые образцы позволяют получать более высокомолекулярные олигомеры и более стабильны.
4. Сравнение каталитических свойств микропористого и иерархического цеолитов Y в олигомеризации олефинов C₅ показало более высокую эффективность цеолита H-Yh, на котором выход олигомеров пентена достигает 93% (на цеолите H-Y – 74%), а олигомеров изоамиленов – 82% (на цеолите H-Y – 80%). В составе олигомеров, полученных на иерархическом катализаторе, выше содержание олигомеров n≥3: в олигомеризации пент-1-ена – 31% (H-Yh) и 24% (H-Y); в олигомеризации изоамиленов – 13% (H-Yh) и 8% (H-Y).
5. Создание дополнительной мезопористости в гранулированном иерархическом цеолите H-Yh с помощью ультрастабилизации и последующей кислотной обработки приводит к повышению активности и стабильности катализатора в олигомеризации пент-1-ена, а также расширению состава олигомеров.
6. Среди никель-содержащих образцов самыми активным катализатором показал себя NiNa-Yh, полученный из Na-Yh ионным обменом в растворе нитрата никеля: конверсия в олигомеризации пент-1-ена составляла 100%, а селективность образования олигомеров n ≥ 3 – 35% при 150 °C, 10% мас. катализатора; в олигомеризации изоамиленов конверсия – 96%, селективность образования олигомеров n ≥ 3 – 22% при 60 °C, 20% мас. катализатора. Катализаторы NiO/Na-Yh, полученные пропиткой раствором нитрата никеля и последующей прокалкой, проявили крайне низкую активность в олигомеризации олефинов C₅.
7. При изучении олигомеризации пентенов (пент-1-ена, изоамиленов) в присутствии аморфных мезопористых алюмосиликатов ASM установлено, что указанные каталитические системы обеспечивают получение олигомеров с высоким выходом: 94% при олигомеризации пент-1-ена и 76% в олигомеризации изоамиленов. Увеличение мольного отношения SiO₂/Al₂O₃ алюмосиликата с 20 до 80 приводит к уменьшению степени превращения пент-1-ена и изоамиленов и увеличению выхода димеров. На алюмосиликатах ASM были получены наиболее разветвленные олигомеры пентена.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 38 научных трудах, в том числе:

6 статей в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК при Министерстве науки и высшего образования РФ и в базы данных Scopus и WoS:

1. Bubennov S.V. Oligomerization of Unsaturated Compounds in the Presence of Amorphous Mesoporous Aluminosilicates / S.V. Bubennov, N.G. Grigor'eva, D.V. Serebrennikov, M.R. Agliullin, B.I. Kutepov // Petroleum Chemistry.– 2019.– V.59.– №7.– Pp.682-690.
2. Grigor'eva N.G. Oligomerization of 1-Pentene on Zeolite Catalysts / N.G. Grigor'eva, D.V. Serebrennikov, S.V. Bubennov, B.I. Kutepov // Catalysis in Industry.– 2020.– V.12, № 1.– Pp.47-55.
3. Grigor'eva N.G. Isoamylene Oligomerization over Zeolite Catalyst / N.G. Grigor'eva, D.V. Serebrennikov, S.V. Bubennov, B.I. Kutepov // Petroleum Chemistry.– 2021.– V.61.– Pp.183-189.
4. Serebrennikov D.V. Oligomerization of Pent-1-ene in The Presence of Dealuminated Beta Zeolite Samples / D.V. Serebrennikov, N.G. Grigorieva, A.N. Khazipova, B.I. Kutepov // Petroleum Chemistry.– 2021.– V.61.– Pp.350-356.
5. Серебренников Д.В. Гранулированный иерархический цеолит Y и деалюминированные образцы на его основе в олигомеризации пентена / Д.В. Серебренников, Н.Г. Григорьева, А.Н. Хазипова, З.С. Самигуллина, Б.И. Кутепов // Кинетика и катализ.– 2022.– Т.63, №5.– С.652-660.
6. Serebrennikov D.V. Oligomerization of C5 Olefins on Amorphous Mesoporous Aluminosilicates / D.V. Serebrennikov, N.G. Grigor'eva, M.R. Agliullin, B.I. Kutepov // Petroleum Chemistry.– 2022.– V.4, №2.– Pp.86-94.

глава в книге:

7. Bubennov S.V. Oligomerization of Unsaturated Compounds in the Presence of Hierarchical Zeolite Y / S.V. Bubennov, N.G. Grigorieva, D.V. Serebrennikov, M.R. Agliullin, A.N. Khazipova, B.I. Kutepov // Nova Science Publishers.– 2020.– Pp.411-443. Edited by Nero Regina Blevins. ISBN 978-1-53617-250-8.

4 патента РФ:

8. Патент РФ №2697885. Способ получения олигомеров пент-1-ена в присутствии аморфного мезопористого алюмосиликата ASM / Б. И. Кутепов, Н. Г. Григорьева, С. В. Бубеннов, Д. В. Серебренников, М. Р. Аглиуллин // Заявл. 14.02.2019, опубл. 21.08.2019.– Бюл. №24.
9. Патент РФ №2709818. Способ получения олигомеров пент-1-ена в присутствии иерархического цеолита H-Y / Б. И. Кутепов, Н. Г. Григорьева, С. В. Бубеннов, Д. В. Серебренников // Заявл. 18.02.2019, опубл. 23.12.2019.– Бюл. №36.
10. Патент РФ №2783661. Способ получения олигомеров пентена / Д. В. Серебренников, Н. Г. Григорьева, А. Н. Хазипова, Б. И. Кутепов // Заявл. 25.01.2022, опубл. 15.11.2022.– Бюл. №32.
11. Патент РФ №2783680. Способ получения олигомеров изопентенов Д. В. Серебренников, Н. Г. Григорьева, А. Н. Хазипова, Б. И. Кутепов // Заявл. 25.01.2022, опубл. 15.11.2022.– Бюл. №32.

27 работ в материалах международных и всероссийских конференций и в сборниках научных трудов.