Российский государственный университет нефти и газа им. И. М. Губкина

Кафедра газохимии

На правах рукописи

Широков Дмитрий Владимирович

Квантово-химический подход к реакциям ароматизации пропана и алкилирования бензола пропиленом и их основные закономерности

04201153907

09.03.2011

02.00.13 — Нефтехимия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель —

д. х. н., чл.-корр. РАН, проф. Лапидус A. JI.

Москва — 2011

Оглавление

Список сокращений 5

Введение 6

Глава 1. Литературный обзор 10

1.1. Общий обзор процессов ароматизации пропана

и алкилирования бензола пропиленом 10

1.1.1. Ароматизация пропана 10

1.1.2. Алкилирование бензола пропиленом 18

1.2. Представления о структуре молекулярных

и молекулярно-ионных катализаторов 22

1.3. Методы квантовой химии и их программное обеспечение 32

1.3.1. Задачи квантовой химии для выбора катализаторов и реагентов 32

1.3.2. Применение квантовой химии для изучения закономерностей протекания органических реакций 34

1.4. Расчет молекул и полиэдров 39

1.5. Постановка задач работы 44

Глава 2. Экспериментальная часть 47

2.1. Ароматизация пропана на цеолитах семейства пентасила 47

2.1.1. Реагенты и катализаторы 47

2.1.2. Методика проведения эксперимента 49

2.1.3. Анализ продуктов и расчет показателей процесса 50

2.2. Основные показатели процесса ароматизации пропана

и их обсуждение 54

2.2.1. Ароматизация на катализаторе НЦВМ (30) 54

2.2.2. Ароматизация на катализаторе 2 % Ga/НЦВМ (30) 57

2.2.3. Ароматизация на катализаторе 5 %Ga/HIJBM (30) 69

2.2.4. Ароматизация на галлоалюмосиликатах 75

2.2.5. Выводы 78

2.3. Краткие сведения об алкилировании бензола пропиленом

в среде органохлорсиланов 82

Глава 3. Расчет катализаторов 85

3.1. Расчет структуры и свойств катализаторов процесса

ароматизации пропана 85

3.2. Расчет структуры и свойств реагентов и катализаторов алкилирования бензола пропиленом 88

3.2.1. Расчет структуры и свойств пропилена, бензола и тетрахлорсилана 88

3.2.2. Расчет структуры и свойств метилхлорсиланов 91

3.2.3. Расчет структуры и свойств этилхлорсиланов 95

3.3. Моделирование образования каталитических комплексов

пропилена с органохлорсиланами 99

Глава 4. Анализ механизмов процессов с точки зрения

теории катализа полиэдрами 102

4.1. Обобщенный квантово-химический принцип и его роль

при анализе элементарных стадий реакций 102

5.1.1. Формулировка обобщенного квантово-химического принципа 102

5.1.2. Акцепторная способность и ее связь с каталитической

активностью полиэдров 106

4.2. Анализ механизма ароматизации пропана 107

4.2.1. Ароматизация пропана как совокупность циклов

возбужденных состояний 107

4.2.2. Выбор критерия для подбора твердых катализаторов к реакции ароматизации олефинов и парафинов 119

4.3. Анализ механизма алкилирования бензола пропиленом 120

Глава 5. Общее обсуждение полученных результатов 124

Выводы 129

Литература 131

Благодарности 142

Выводы

 ИзученакаталитическаяактивностьвысокомодульныхцеолитныхкатализаторовНЦВМНЦВМиНЦВМвреакцииароматизациипропанаУстановленочтоосновныепоказателипроцесса—выходароматическихуглеводородовисодержаниебензолавароматическомконцентрате—возрастаютсповышениемтемпературыНаибольшуюактивностьпри°СпроявляеткатализаторНЦВМконверсияпропанадостигаетвыходаренов—содержаниебензолавсмесиаренов—

 ГеометрическиехарактеристикитетраэдровАЮивсоставекатализаторовароматизациипропанарассчитанныеметодомММсвидетельствуютотомчтонаиболееоткрытымдлямолекулреагентовявляетсятетраэдринаименееоткрытым—тетраэдрПоэтомутетраэдрявляетсямалоактивнымцентромнообладаявысокойакцепторнойсилойонспособенувеличиватьакцепторнуюсилусоседнихитетраэдровТакимобразомпоактивностивреакцияхпревращенийуглеводородовансамблитетраэдровмогутбытьрасположенывряд



 Поданнымквантовохимическогоанализаскаталитическойактивностьюорганохлорсилановвреакцииалкилированиябензолапропиленомкоррелируетзарядатомакремнияимеющийприэтоммаксимальноезначениеуметилтрихлорсиланаипочтитакоежеуэтилтрихлорсилана

 Сиспользованиемрезультатовквантовохимическихрасчетовзаселенностейвнешнихорбиталейненасыщенныхатомовуглеродамолекулыпропиленапоказаночтонаиболееактивныекомплексыпропилен—катализаторобразуютсяприсближениипропиленаимоноалкилпроизводныхсоединений

Количественноохарактеризованаакцепторнаяспособностьтетраэдроввсоставекатализаторовароматизациипропанаиорганохлорсилановвреакцииалкилированиябензолапропиленом