АКАДЕМИЯ НАУК СССР Ордена Ленина Сибирское отделение Ордена Трудового Красного Знамени Институт катализа и АКАДЕМИЯ НАУК Аз. ССР Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г.Мамедалиева

На правах рукописи

СОЛТАНОВ РАФИГ ИСКЕНДЕР ОГЛЫ

УДК 54-1.128.13:543Л22Л

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ СВОЙСТВ И РОЛИ АПРОТОННЫХ КИСЛОТНЫХ ЦЕНТРОВ МЕТАЛЛЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ н-БУТАНА В ИЗОБУТАН

02.0. 15 - химическая кинетика и катализ

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научные руководители: засл.деятель науки АзССР,

профессор Б.А.Дадашев,

к.х.н.,с.н.с. Э.Н.Юрченко

Новосибирск, 1984

Стр.

ВВЕДЕНИЕ 4

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 7

§ I. Методы характеристики кислотных свойств

поверхности гетерогенных катализаторов 7

§ 2. Роль кислотных центров в реакциях превраще¬ния углеводородов 23

§ 3. Выводы и постановка задачи 42

ГЛАВА П. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ ' 44

§ I. Препараты 44

§ 2. Аппаратура для количественного исследова¬ния ИК-спектров 49

§ 3. Методика изучения ИК-спектров адсорбирован¬ных молекул 54

. § 4. Методика определения свойств кислотных • ■

. ... - центров 56

§ 5. Проведение каталитических исследований 62

ГЛАВА Ш. РАЗРАБОТКА КОЛИЧЕСТВЕННЫХ МЕТОДОВ ИЗУЧЕНИЯ КИС¬ЛОТНЫХ ЦЕНТРОВ 66

§ I. Определение силы апротонных.центров 66

§ 2. Нахождение концентрации апротонных

центров и проблема стехиометрии взаимо-действия молекул-зондов с кислотными цент¬рами поверхности 102

ГЛАВА ІУ. ХАРАКТЕРИСТИКА ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ КАТАЛИЗА¬ТОРОВ 119

- З -

Стр.

119

138

153

155

160

171

185

192

194

§ І. Кислотные свойства у-А1г03 модифициро¬ванной различными ионами § 2. Кислотные свойства цеолитов У, содержащих катионы поливалентных металлов ГЛАВА У. ИССЛЕДОВАНИЕ РОЛИ КИСЛОТНЫХ ЦЕНТРОВ В ИЗОМЕРИ¬ЗАЦИИ н-БУТАНА В ИЗОБУТАН И НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ § I. Исследование влияния кислотных свойств мо¬дифицированных ооразцов ^-'А120з в реак¬ции дегидратации оутанола-1 § 2. Исследование влияния кислотных свойств цео¬литов на каталитическую активность в реак¬ции изомеризации н-оутана в изобутан § 3. Роль кислотных центров в превращениях бу¬те на-1

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ВЫВОДЫ

ЛИТЕРАЗУРА

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ДаннаяработапосвященарядуактуальныхпроблемкислотногокатализаразработкеколичественныхметодикисследованияапротонныхкислотныхцентровповерхностигетерогенныхкатализаторовивыявлениюихроливразличныхреакцияхЭтимпроблемамвлитературеуделялосьзначительноевниманиеМожновыделитьдвегруппыметодовисследованиякислотныхцентровхимическиепозволяющиеколичественнохарактеризоватьсвойствацентровспектроскопическиеспособныедифференцироватьразныепоприродецентрыДаннаяработаобъединиладостоинствахимическихиспектроскопическихметодовисследованияВрезультатеудалоськоличественнопроанализироватьсложныепосоставукатализаторыАІгОзсразличнымидобавкамиицеолитысобычнымикатионамиДляцеолитовнесмотрянаприсутствиенаповерхностиодновременнопротонныхиапротонныхцентровразнойсилыудалосьпонятьихрольвреакциискелетнойизомеризациинбутанаибутенаЭтипримерыявляютсяхорошейдемонстрациейбольшихвозможностейиперспективностиразработанныхметодик

Действительноприиспользованииспектроскопическихметодовбезоценкисилыцентроввшкалетеплотыадсорбциимолекулызондамынесмоглибысопоставитьапротонныецентрыобразованныекатионамипереходныхинепереходныхметалловивлучшемслучаеудалосьбыпоказатьчтоактивностькатализаторовувеличиваетсяприувеличенииобщегочислакислотныхцентров

Далееможнообсудитьматериалкасающийсясобственнореакции

изомеризациинбутанавизобутантереакциипослужившейоснованиемдляпроведенияданнойработыДосихпорвотношенииэтойреакциивлитературебнлочеткопоказаноединственноеточтореакцияможетпротекатьнапротонныхцентрахОднакобылосовершеннонепонятнопочемувреакциипроявляютбольшуюактивностьцеолитысполивалентнымикатионамиимеющиепокрайнеймеревразменьшекислыхОНгруппчемдекатионированныецеолитыИзнашейработычеткоследуетчтовизомеризациинбутанакромепротонныхцентровтакжепринимаютучастиецентрыБылаполученакорреляциямеждукаталитическойактивностьюитеплотойадсорбцииСОиолефинавероятноявляющегосявреакциипромежуточнымИзэтойкорреляцииследуетчточемпрочнеекомплексыолефиновскатионамитемвышеактивностьсоответствующихцентров

ДаннаяработанепретендуетнавыявлениемеханизмареакцииОднакоможновыдвинутьследующиегипотезыкоторыепозволяютпонятьпочемувданнойреакцииучаствуютнетолькопротонныеатакжеапротонныецентрыСогласнопринятыммеханизмамизомеризацияпромежуточногопродуктанбутенавизобутенпроисходитсучастиемпротонногоцентрачерезобразованиевторичногокарбониевогоиона

 снснгснсигн—снснЬнсн

Далееследуетмиграцияметильнойгруппыиобразуетсяизобутилкар

бониевыйион пи



 СНСН

сн

Реакциязавершаетсясотщеплениемпротонаиобразованиемизобути

ПритакоммеханизмедляобеспеченияпротеканияреакциинацентрахнеобходимодопуститьчтоподдействиемреакционнойсмесиэтицентрыгенерируютпротонныецентрыВозможнопричинойявляетсяточтореакционнаясмесьсодержитследыводыкотораяадсорбируетсянацентрахидаетпротонныецентрыасилапоследнихопределяетсясилойисходныхцентровВтороеобъяснениезаключаетсявтомчтоисточникомкислыхпротоновявляютсяСНгруппыолефинаадсорбированногонацентреЗдесьтакжеможноожидатьчточемсильнеецентртемсильнееобразующиесяприэтомпротонныецентры