**РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
НЕФТИ И ГАЗА им. И.М. ГУБКИНА**

**На правах рукописи**

**МЕНТЮКОВ
Дмитрий Алексеевич**

**ИЗОМЕРИЗАЦИЯ И АРОМАТИЗАЦИЯ Я-ГЕКСАНА НА
БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ
02.00.13 - Нефтехимия**

**ДИССЕРТАЦИЯ**

**на соискание ученой степени кандидата химических наук**

**Научный руководитель: Член-корреспондент РАН, профессор**

**А.Л. Лапидус**

**Москва - 2006**

Приношу глубокую благодарность моему научному руководителю - члену-корреспонденту РАН, профессору Альберту Львовичу Лапидусу за поддержку, внимание и интерес к моей работе.

Выражаю глубокую и искреннюю признательность доктору химических наук Александру Александровичу Дергачеву за постоянное внимание, поддержку и большую помощь в выполнении этой работы. За помощь при выполнении отдельных разделов работы и участие в обсуждении результатов приношу глубокую благодарность д.х.н. И.В. Мишину, к.х.н. А.А. Силаковой.

**СОДЕРЖАНИЕ**

Стр.

*Введение 4*

[Глава 1. Литературный обзор 6](#bookmark2)

1. [Структура и кислотные свойства цеолитов 6](#bookmark3)
2. [Структура эрионита 7](#bookmark4)
3. [Структура цеолита L 8](#bookmark5)
4. [Структура морденита 8](#bookmark6)
5. [Структура пентасила 9](#bookmark7)
6. [Кислотные свойства цеолитов 11](#bookmark8)
7. [Изомеризация линейных парафинов 15](#bookmark9)
8. Современные представления о механизме изомеризации н- парафинов
9. [Катализаторы изомеризации «-парафинов 19](#bookmark12)
10. [Кислоты 20](#bookmark13)
11. [“Сверхкислоты” 21](#bookmark14)
12. [Катализаторы на основе галогенидов алюминия 21](#bookmark15)
13. [Металлы VIII гр. (Pt, Pd, Ni), нанесенные А120з и Zr02 22](#bookmark16)
14. [Катализаторы на основе цеолитов 24](#bookmark17)
15. [1.3. Ароматизация линейных парафинов на пентасилах 27](#bookmark18)
16. [Механизм ароматизации углеводородов З 3](#bookmark19)

[Глава 2. Экспериментальная часть 39](#bookmark21)

* [Используемые вещества и реагенты 39](#bookmark22)
* [Катализаторы 39](#bookmark23)
* Описание установки и методика проведения каталитических ^

опытов

1. 2.4. Методика анализа продуктов превращения «-гексана 45

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены основные закономерности каталитического действия металлсодержащих цеолитных катализаторов изомеризации и ароматизации н- гексана, определен их оптимальный состав и найдены условия синтеза целевых соединений при минимальном выходе побочных продуктов.

С применением современных физико-химических методов (рентгенографический анализ, ТПД NH3) получены новые данные о влиянии состава каркаса на каталитическую активность Pt-морденитов. Установлено, что максимальной изомеризующей активностью отличаются мордениты, содержащие значительное количество внекаркасных атомов А1.

На основании каталитических и физико-химических данных сформулирована гипотеза, объясняющая высокую изомеризующую активность деалюминированных Pt-морденитов повышенной кислотностью внекаркасных атомов А1.

Впервые установлена высокая изомеризующая активность и селективность Pt- пентасилов с пониженным содержанием алюминия.

Выявлена определяющая роль модифицирования пентасилов цинком и галлием, а также способа введения промоторов в синтезе ароматических углеводородов из н-гексана. Установлено, что наиболее селективно ароматизация н- гексана протекает на галлоалюмосиликатах (ГАС) со структурой пентасила, в которых атомы галлия изоморфно замещают каркасные атомы алюминия. Увеличение селективности обусловлено уменьшением активности ГАС в деструктивных процессах за счет снижения кислотности этих цеолитов по сравнению

с их алюмосиликатными аналогами.



1.

2.

3.

4.

выводы

Сопоставлена изомеризующая активность Pt-содержащих морденитов и пентасилов близкого состава. Получены данные, свидетельствующие о молекулярно-ситовой селективности пентасилов, которая проявляется в образовании из «-гексана преимущественно метилпентанов и в значительно меньшем выходе диметилбутанов по сравнению с морденитами. Показано, что Pt- пентасилы проявляют наибольшую изомеризующую активность при 275-325°С, тогда как для Pt-морденитов оптимальны температуры 225-250°С. В этих условиях выход продуктов изомеризации достигает 85% от равновесного.

Показано, что удаление части атомов алюминия из каркаса морденитов приводит к увеличению скорости изомеризации и снижению доли крекинга без заметного изменения изомерного состава продуктов. На основании спектров ТПД аммиака сделан вывод об увеличении силы кислотных центров морденитов при деалюминировании.

В результате детального исследования каталитических свойств деалюминированных морденитов и определения состава их кристаллической решетки методом РФА получены новые данные о взаимосвязи между скоростью изомеризации «-гексана и соотношением содержания каркасных и внекаркасных атомов А1. Установлен состав каркаса, обеспечивающий максимальную активность Pt-морденитов, превышающую активность промышленных катализаторов ИП-82 и СИ-1.

Впервые установлена изомеризующая активность эрионита и цеолита L. Показано, что скорость изомеризации «-гексана зависит от степени декатионирования цеолитов и пропорциональна числу кислотных центров с теплотой адсорбции аммиака Q= 100-120 кДж/моль. На эрионите обнаружен молекулярно-ситовой эффект, обусловленный диффузионными затруднениями при транспорте изогексанов и протеканием изомеризации преимущественно на внешней поверхности кристаллитов.

Показана возможность синтеза концентрата ароматических углеводородов из «­гексана в присутствии катализаторов на основе модифицированных пентасилов с выходом ~66%. Установлено, что с высокой селективностью реакция протекает на галлоалюмосиликатах с изоморфно замещенными атомами галлия.