Аглиуллин Марат Радикович. Золь-гель синтез мезопористых алюмосиликатов, их применение в олигомеризации олефинов и нитровании фенилиндана: диссертация ... кандидата химических наук: 02.00.15 / Аглиуллин Марат Радикович;[Место защиты: Институт нефтехимии и катализа российской академии наук].- Уфа, 2015.- 120 с.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ

ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИИ И КАТАЛИЗА

РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Аглиуллин Марат Радикович

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ, ИХ

ПРИМЕНЕНИЕ В ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ И НИТРОВАНИИ

ФЕНИЛИНДАНА

02.00.15 - Кинетика и катализ

диссертация

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор

Кутепов Б.И.

Уфа-2015

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ПАВ - поверхностно активные вещества

ИПА - изопропоксид алюминия

ТЭОС - тетраэтилортосиликат, тетраэтоксисилан

ТМОС - тетраметилортосиликат, тетраметоксисилан

ЭТС-40 - смесь олигомерных эфиров ортокремневой кислоты

Ви - бутил

ЯМР - ядерный магнитный резонанс

ВМУ- вращение под магическим углом

м.д. - миллионная доля

ИК - инфракрасная спектроскопия

п.п. - полоса поглощения

РФА - рентгенофазовый анализ

ПЭМ - просвечивающая электронная микроскопия

МУРР - малоугловое рентгеновское рассеивание

ТПД - термопрограммируемая десорбция

БКЦ - Бренстедовские кислотные центры

ЛКЦ - Льюисовские кислотные центры

ГЖХ - газожидкостная хроматография

ВЭЖХ - высокоэффективная жидкостная хроматография

з

Содержание

Введение 6

Глава 1. Литературный обзор. Синтез, свойства и применение мезопористых алюмосиликатов 10

1.1. Мезопористые мезоструктурированные алюмосиликаты 11

1.2. Мезопористые неупорядоченные алюмосиликаты 15

1.3. Золь-гель синтез алюмосиликатов 16

1.3.1. Регулирование внедрения алюминия в силикатный каркаса 18

1.3.2. Регулирование пористой структуры 23

1.3.3. Влияние условий старения на пористую структуру и

состояние алюминия в силикатной решетке 27

1.3.4. Влияние условий синтеза на термостабильность 27

1.4. Кислотные свойства поверхности аморфных алюмосиликатов 28

1.5. Каталитические свойства аморфных алюмосиликатов 32

1.6. Заключение и постановка задачи 35

Глава 2. Методическая часть 37

2.1. Золь-гель синтез алюмосиликатов 37

2.2. Определение химического состава алюмосиликатов 38

2.3. Определение состояния нитрата алюминия, тетраэтил ортосиликата

и олигомерных эфиров ортокремниевой кислоты в водно¬спиртовых растворах методом ЯМР спектроскопии А1 и Si 38

2.4. Определение фазового состава алюмосиликатов 39

2.5. Оценка внедрения алюминия в силикатную решетку методом РІК

спектроскопии 39

2.6. Определение координационного состояние алюминия в алюмосиликатах методом ЯМР спектроскопии А1 в твердом теле 40

2.7. Определение характеристик пористой структуры

низкотемпературной адсорбцией-десорбцией азота 40

2.8. Оценка размера частиц золя и распределение размера частиц по

объему твердой фазы методом малоуглового рентгеновского рассеивания 41

2.9. Определение кислотности поверхности методом

термопрограммируемой десорбцией аммиака 42

2.10. Определение концентрации и силы кислотных центров методом

ИК спектроскопией с адсорбцией молекулы зонда СО 42

2.11. Олигомеризация октена-1 44

2.12. Олигомеризация a-олефинов С 16-С is 44

2.13. Олигомеризация а-метилстирола 45

2.14. Нитрование фенилиндана 46

2.15. Методы анализа продуктов реакций 46

Глава 3. Результаты и их обсуждение 48

3.1. Золь-гель синтез алюмосиликатов 48

3.1.1. Состояние нитрата алюминия, тетраэтилортосиликата и

олигомерных эфиров ортокремниевой кислоты в водно-спиртовых растворах 48

3.1.2. Влияние pH среды на гидролиз и конденсац-ию нитрата

алюминия, тетраэтилортосиликата и олигомерных эфиров ортокремниевой кислоты 50

3.1.3. Влияние pH среды и соотношения Si02/Al203 на внедрение

алюминия в силикатный каркас 53

3.1.4. Влияние pH среды и соотношения Si02/Al2C>3 на

характеристики пористой структуры алюмосиликатов 60

3.1.5. Разработка способа золь-гель синтеза мезопористого

алюмосиликата из ТЭОС и нитрата алюминия 69

3.1.6. Разработка способа золь-гель синтеза мезопористого

алюмосиликата из смеси олигомерных эфиров ортокремниевой кислоты и нитрата алюминия 77

3.1.7. Влияние pH среды, соотношения Si02/Al2C>3 и способа

синтеза на кислотные свойства поверхности алюмосиликатов 82

3.2. Каталитические свойства аморфных алюмосиликатов 89

3.2.1. Олигомеризация октена-1 89

3.2.2. Олигомеризация а-олефинов C)6-Ci8 92

3.2.3. Олигомеризация а-метилстирола 94

3.2.4. Нитрование 1,3,3-триметил-3-фенилиндана 96

Выводы 103

Список литературы 105

Выводы

1. Разработан способ золь-гель синтеза каталитически активных мезопористых алюмосиликатов, основанный на использовании тетраэтилортосиликата или смеси олигомерных эфиров ортокремниевой кислоты и нитрата алюминия при переменном pH. Способ позволяет синтезировать алюмосиликаты с удельной поверхностью от 610 до 650 м /г, объемом пор от
2. 75 до 0.85 см3/г, диаметром пор от 2 до 5 нм и высокой долей алюминия внедренного в силикатную решетку.
3. Установлено, влияние значения кислотности среды при золь-гель синтезе на внедрение атомов алюминия в силикатный каркас и характеристики пористой структуры:

* в алюмосиликатах, синтезированных в щелочной среде (рН~10), атомы алюминия, в основном, присутствует в фазе оксида алюминия и лишь незначительная его доля встраивается в силикатный каркас. При этом формируется мезопористая структура с объемом пор 1.05 см3/г, поверхностью 550

*'у*

м /г и размером пор от 2 до 50 нм;

* при синтезе в кислой среде (рН~3) большая часть атомов алюминия внедряется в силикатный каркас с формированием микропористой структуры с

л «ч

объемом микропор 0.10 см /г и поверхностью 310 м /г.

* осуществление золь-гель синтеза при переменном pH, первоначально в кислой среде (рН=3), а затем в щелочной (рН=10), позволяет достичь наибольшей доли алюминия, внедренного в силикатную решетку и создать мезопористую структуру с узким распределением пор по размеру от 2 до 5 нм. Методами МУРР и ПЭМ показано, что узкое распределение пор по размеру от 2 до 5 нм обусловлено близкими размерами частиц (8-12 нм), из которых состоит пористый материал.

1. Впервые показано, что проведение золь-гель синтеза с заменой части этанола на диоксан позволяет достичь большего внедрения атомов алюминия в силикатный каркас благодаря выравниванию реакционной способности исходных соединений кремния и алюминия.
2. Обнаружено, что на поверхности синтезированных алюмосиликатов присутствуют как сильные Бренстедовские кислотные центры с энергией сродства к протону 1180 и 1190-1210 кДж/моль, так и сильные Льюисовские кислотные центры с теплотой адсорбции СО 54,5 кДж/моль. Установлено, что в алюмосиликатах, синтезированных в кислой среде, концентрация Бренстедовских и Льюисовских кислотных центров выше, чем в алюмосиликатах, приготовленных в щелочной среде. Наибольшая кислотность характерна для алюмосиликатов, полученных при переменном pH.
3. Установлена высокая активность и селективность алюмосиликатов с мезопористой структурой, синтезированных при переменном pH, в олигомеризации а-олефинов, а-метилстирола и нитровании фенилиндана:

* селективность образования олигомеров октена-1 со степенью олигомеризации п=2-4 составляет 94% при полной конверсии октена-1; селективность образования димеров а-олефинов Сіб-Сі8 достигает 86% при конверсии исходных олефинов - 65%;
* олигомеризация а-метилстирола происходит с образованием преимущественно тримеров (60%) при полной конверсии исходного мономера;
* селективность образования динитрофенилинданов достигает 80% при полной конверсии фенилиндана.

Показано, что наличие мезопористой структуры в синтезированных алюмосиликатах благоприятствует образованию олигомеров с более высокой степенью олигомеризации, чем на цеолите Н-ВЕА.