Оглавление

tl

1. Введение 5

2. Литературный обзор 9

2.1. Селективное гидрирование ацетиленовых и диеновых углеводородов 9

2.1.1. Катализаторы селективного гидрирования ацетиленовых и диеновых углеводородов 11

2.1.2. Влияние дисперсности нанесенного металла на активность и селективность палладиевых катализаторов 14

2.1.3. Механизм превращения ацетиленовых углеводородов 17

2.1.4. Образование олигомерных продуктов на катализаторах селективного гидрирования 21

2.2. Превращение бензола и его производных в соответствующие фенолы 26

2.2.1. Взаимодействие арилсульфокислот со щелочами 31

2.2.2. Щелочной гидролиз хлорпроизводных бензола 32

2.2.3. Окислительное декарбоксилирование арилкарбоновых кислот 34

2.2.4. Окисление циклогексана с последующим дегидрированием в фенол 36

2.2.5. Кумольный метод , 38

2.2.6. Алкилирование фенолов олефинами и спиртами 40

2.2.7. Получение фенолов методами прямого окисления молекулярным кислородом и перекисными соединениями 44

2.2.8. Селективное окисление бензола закисью азота N2O. Разложение N2O на цеолитных системах 49

2.2.9. Краткие сведения о структуре и свойствах цеолитов 62

2.3. Каталитические реакции в сверхкритических условиях 69

2.3.1. Изомеризация олефинов и легких алканов 73

2.3.2. Окисление органических соединений 75

2.3.3. Гидрирование и дегидрирование 78

2.3.4. Алкилирование изоалканов олефинами 81

3. Экспериментальная часть 87

3.1. Исходные вещества и катализаторы 87

3.2. Физико-химическое изучение носителей и катализаторов на их основе 93

3.3. Методика каталитических исследований 101

3.3.1. Методика проведения экспериментов в газовой фазе и анализ продуктов реакции 102

3.3.2. Гетерогенно-каталитические реакции в сверхкритических условиях в проточном режиме 104

3.4. Расчеты фазового состояния чистых субстратов и многокомпонентных смесей на основе параметрических уравнений состояния. Термодинамические аспекты реакций в сверхкритических условиях. 106

4. Результаты и их обсуждение 111

4.1. Селективное гидрирование ацетилена и диеновых углеводородов в присутствии олефинов 111

4.1.1. Текстурные характеристики оксидных носителей. Природа и свойства основных центров немодифицированных и модифицированных оксидов по данным ИКСДО. 111

4.1.2. Особенности формирования Pd катализаторов 136

4.1.3. Реакция селективного гидрирования ацетилена в этан-этиленовой смеси на Pd оксидных катализаторах. Селективное гидрирование С5 диена 142

4.1.4. Регенерация в критическом и сверхкритическом СО2 дезактивированных палладиевых катализаторов 171

4.2. Селективное окисление ароматических соединений закисью азота в газовой фазе

и сверхкритических условиях 177

4.2.1. Газофазное гидроксилирование бензола и его функциональных производных в соответствующие фенолы 177

4.2.2. Окисление бензола в сверхкритических условиях 197

4.3. Изомеризация легких парафинов в газофазных и сверхкритических условиях 204

4.3.1. Изомеризация //-бутана на твердокислотных катализаторах 204

4.3.2. Изомеризация //-пентана на бифункциональных катализаторах 220

4.3.3. Изомеризация н-гексана на бифункциональных и гибридных

каталитических системах 230

4.4. Алкилирование изобутана бутиленами и олигомеризация С4 олефинов в сверхкритических реагентах 239

4.5. Высокотемпературное превращение «-бутана 255

4.5.1. Ароматизация газообразного «-бутана при атмосферном давлении 255

4.5.2. Превращения сверхкритического //-бутана 266

4.5.3. Сравнительная ароматизация н-бутана в газовых и сверхкритических условиях 278

Выводы 291

Список литературы 295

1.

ВпервыеисследованыосновныезакономерноститвердокислотныхпроцессовизомеризациикрекингаиароматизациипарафиновалкилированияиолигомеризацииолефиновокисленияароматическихуглеводородоввсверхкритическихреагентахПоказанопринципиальноеотличиепараметровреакцийприфазовыхпереходахреакцийотгазовойижидкойфазксверхкритическимусловиямВрезультатекомплексногоисследованиягетерогеннокаталитическихреакцийустановленочтоактивностьселективностьипроизводительностькаталитическихсистемвсверхкритическихусловияхпроведенияреакцийвразавнекоторыхслучаяхинапорядкавышечемвтрадиционныхусловияхУстановленочтоувеличениевременижизниикакследствиепроизводительностикатализаторовсвязанососпособностьюуглеводородныхсубстратоввсверхкритическихусловияхрастворятьпредшественникикоксачтопредотвращаетзауглероживаниеповерхности

 ПоказанонаоснованиирезультатовисследованияизомеризациинбутананатвердокислотныхкатализаторахсульфатированнаядвуокисьциркониянанесенныегетерополикислотыГПККеггиновскойструктурыцеолитычтоактивностькатализаторавсверхкритическомбутанесохраняетсядесяткичасовчтозначительнодольшечемвгазовойфазегдевтечениенесколькихчасовнаблюдаетсяполнаядезактивацияОбнаруженочтонаиболееэффективноеудалениепродуктовуплотненияпроисходитприплотностисубстратаравнойкритическойплотностиУстановленочтовэтихусловияхвозможначастичнаяилидажеполнаярегенерациякатализатораВосстановлениеактивноститвердокислотныхкатализаторовсверхкритическимбутаномприизомеризациипредставляетальтернативныйспособтрадиционнойокислительновосстановительнойрегенерациикатализаторовкогдавысокотемпературнаяобработкаприводиткразрушениюихструктуры

 ВпервыеосуществленыиизученыреакцииизомеризациисверхркритическихпентанангексанавотсутствиеводороданабифункциональныхконтактахигибридныхситемахУстановленочтоактивностьистабильностьдействиябифункциональныхкатализаторовизомеризациисверхкритическихнпентанан

гексананеизмеримовышечемвгазовойфазеПри изомеризации

сверхкритическогонгексанагибридныекатализаторыболее стабильныв

начальныйпериодпроцессавсравненииссовместно нанесенными

бифункциональнымисистемамиАктивностьгибридныхкатализатороввинтервале°СувеличиваетсявпорядкеусилениякислотныхсвойствносителяНморденитНбетаНаиболееселективнымкатализаторомизомеризациипоизогексанамоказалсякатализаторнаименееселективнымнакоторомпроцессыолигомеризацииикрекингадоминируютнадизомеризацией

ВпервыеприисследованииалкилированияизобутанабутиленамииолигомеризациибутиленовобнаруженопреимуществосверхкритическихусловийпосравнениюстрадиционнымигазовымиижидкофазнымиусловиямиУстановленочтовсверхкритическихусловияхнатвердокислотныхкатализаторахГПКТІОцеолитыпритемпературах°СидавленияхатмобеэтиреакциипротекаютсвысокойскоростьюбеззаметногоснижениякаталитическойактивностиНапротивалкилированиеиолигомеризациявжидкойивгазовойфазахсопровождаетсябыстройдезактивациейкатализаторовМетодомдериватографииподтвержденаболеенизкаязауглероженностькатализаторовэкспонированныхвпроцессахалкилированиииолигомеризациивсверхкритическихусловияхповременинапорядкивышепосравнениюстрадиционнымиУстановленочтопереходизгазовойижидкойфазксверхкритическимусловиямпозволяетнепрерывнорегенерироватьдезактивированныекаталитическиесистемыдостигаяуровнейконверсиихарактерныхдлясвежихобразцов

Впервыепроведеноиисследовановысокотемпературное°СпревращениесверхкритическогонбутанапридавленияхдоатмУстановленочтовсверхкритическихусловияхпосравнениюсгазофазнойконверсиейселективностьпоароматическимсоединениямвдваразасниженаисоответсвенноувеличенвыходпродуктовкрекингаССПоказаночтовгазовыхусловияхароматизациинбутанахарактернабыстраядезактивациявсехимодифицированныхцеолитныхкатализаторовПреимуществосверхкритическихпараметровпроведенияпроцессазаключаетсявкратномувеличениипроизводительностикатализаторовприсохранениипочтиактивностивтечениенесколькихднейэксплуатацииКрометогопрактическиполнаяконверсиябутанаобнаруженанетольконапромотированныхпентасилахкаквслучаегазофазнойреакцииноинаНформахвысококремнистыхцеолитовисиликалитесмодулемМетодомТГДТАподтвержденаболеенизкаяотносительнаязакоксованностькатализаторовприэксплуатациивсверхкритическихусловияхОбнаруженаэкстремальнаязависимостьселективностипоССиароматическимуглеводородамприпереходеизгазовойфазыксверхкритическимусловиямвобластидавленийатм