

Після охолодження кубових продуктів до 5-7 °С залишковий вміст КК в н-октані не перевищує 3-4 % мас. При промисловій організації процесу цей розчин можна подавати в рецикл на ректифікацію.

1. О.Є. Федевич, С.С. Левуш, Ю.В. Кіт. Вплив природи розчинника на окислення КА // Вісник ДУ "Львівська політехніка". 1998. № 333. С. 165-167. 2. К. М. Бадьштова, Я.А. Берфмайт, Ш.К. Богданов и др. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. М., 1989. 3. Лебедев Н.Н., Манаков М.М., Швец В.Ф. Теория химических процессов основного органического нефтехимического синтеза. М., 1984.

УДК 665.656.2

КИСЛОТНІСТЬ МОДИФІКОВАНОГО ПРИРОДНОГО МОРДЕНІТУ ЗАКАРПАТТЯ ЯК ОСНОВИ КАТАЛІЗАТОРІВ ІЗОМЕРИЗАЦІЇ

© Олександр ЯКОВЕНКО, Федір БОБОНІЧ, Юлія ВОЛОШИНА,
Микола ЛЕВЧУК, Казимир ПАТРИЛЯК, 2000
Інститут біоорганічної та нафтохімії НАН України

Розглянуто переваги каталізаторів на основі морденіт-клинноптилолітових порід Закарпаття. Знайдено, що за спектром кислотності модифіковані породи дуже відмінні від широкопористого цеоліту HY і значно ближчі до цеоліту Y-ZSM-5, хоча всі три каталізатори ініціюють різні карбоній-іонні реакції.

The advantages of catalysts based on carpathian mordenitklynoptulollite breeds have been considered. It has been determinate, that with token into account the acidity spectrum, the modified breeds are great unlike from widepore zeolite HY and more similar to zeolite Y-ZSM-5. Howewer all type of catalyst initiates the different carbon-ionic reactios.

Каталітична ізомеризація парафінів нормальної будови до розгалужених структур з метою підвищення антидетонаційної стійкості фракції п.к. (початок кипіння) 70 °С належить до числа провідних процесів нафтопереробки, оскільки продуковані за його допомогою ізомеризати роблять помітний внесок у баланс октанових чисел сучасних безсвинцевих високооктанових бензинів [1]. Процес реалізують на кислотних каталізаторах з нанесеною гідрувально-дегідрувальною компонентою (Pt, Pd) при різних температурах залежно від сили кислотних центрів каталізаторної основи: в міру зростання сили кислотності під час переходу від алюмосилікатів типу цеолітів до кислотообробленого хлорованого оксиду алюмінію температура ізомеризації зменшується від 250-350 °С [2] до 140-150 °С [1]. При проміжних температурах ізомеризація реалізується у випадку сульфатцирконієвої основи [3].

Термодинаміка систем "н-парафін-ізомеризат" має ту особливість, що зниження температури реакції спричиняє зменшення рівноважної концентрації сировинних н-парафінів, тобто до поглиблення їх конверсії [2]. З огляду на це найефективнішими є ті каталізатори ізомеризації, які забезпечують перебіг процесу з належною швидкістю при максимально низьких температурах. Однак каталізатори на основі хлорованого оксиду алюмінію та сульфатованого цирконію, даючи максимальну конверсію н-парафінів, мають надмірну чутливість до домішок води та сірки в сировині, а отже, вимагають ґрунтового осушування та знесірчування фракції п.к. 70 °С, що не завжди є можливим чи економічно виправданим. Каталізатори цеолітної основи, будучи позбавленими цього недоліку, мають свій власний недолік – порівняно високі робочі температури, а тому зараз конкурентно співіснують установки ізомеризації на каталізаторах обох типів з реалізацією низькотемпературного (140-150 °С) та високотемпературного (250-300 °С) процесів.

Основою промислових високотемпературних каталізаторів ізомеризації служить воднева форма (Н-форма) синтетичного морденіту, деалюмінована до співвідношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, яке дорівнює 19, що його вважають оптимальним [4]. Будучи найефективнішими в групі високотемпературних, каталізатори на синтетичній морденітовій основі є порівняно дорогими через високу вартість синтетичного морденіту та необхідність його гранулювання. З цих позицій цікавим є природний морденіт, який у вигляді морденіт-клиноптилолітових порід різного фазового складу залягає на Закарпатті промислово значущими пластами: принаймні на порядок нижча вартість та значно вища міцність гранул після дроблення та класифікації вихідної породи.

Цеолітові породи Закарпаття – це переважно кальцій-натрійові різновиди морденіт-клиноптилолітових сумішей [5-7]. Ефективність роботи каталізаторів ізомеризації на їх основі визначається переважно режимами двох операцій – декатіонування та деалюмінування породи. Встановлено, зокрема, що каталізатор найвищої ефективності можна одержати лише після попередньої термообробки амонійних форм морденіт-клиноптилолітових порід при 600-650 °С та подальшого деалюмінування зразків хлористоводневою кислотою до певного співвідношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ [7, 8]. Після нанесення на приготовану таким способом основу паладію (0,5 % мас.) одержують каталізатор, що за своїми властивостями практично не поступається каталізаторові на основі синтетичного морденіту [7, 8], зокрема за вмістом в ізомеризаті 2,2-диметилбутану (неогексану) – найціннішого з огляду на значення октанового числа компоненту [7].

Вивчення природного морденіту в суміші з клиноптилолітом у вказаному напрямку його застосування лише починається, тому існує багато нез'ясованих питань, і принципових також. Зокрема, оптимальне значення співвідношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ для одержаного нами зразка модифікованої породи замість очікуваного оптимального значення 18-19 коливається в межах 13-15 [7]. На жаль, за допомогою наявних фізичних та фізико-хімічних методів дослідження не вдається розрізнити у модифікованій породі це співвідношення окремо для морденіту та клиноптилоліту. Цілком можливо, що у морденітовій фазі воно справді близьке до оптимального, а, можливо,

наявність клиноптилолітової складової спричиняється до іншого, нижчого, оптимального значення цього співвідношення. Іншим принциповим недостатньо вивченим питанням є кислотність модифікованої породи та каталізатора.

Метою даної роботи є вивчення кислотності Н-форм модифікованих морденіт-клиноптилолітових порід Закарпаття методом термопрограмованої десорбції (ТПД) аміаку на фоні кислотності Н-форм цеолітів типу Y ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4,7$) у складі каталізатора крекінгу та високомодульного ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=41$) цеоліту ZSM-5.

Зразок оптимальної Н-форми морденіт-клиноптилолітової породи готували прогріванням її амонійної форми у вигляді гранул розміром 1-2 мм при температурі 600 °С з подальшою одноразовою обробкою 5М розчином HCl при 100 °С [7]. Для ТПД-дослідження гранули дробили і відбирали фракцію 40-100 мкм. Водневу форму цеоліту Y у складі мікросферичного каталізатора крекінгу (40 % цеолітної фази) готували чотириразовим двогодинним декатіонуванням цеолітвмісної мікросфери (40-100 мкм) 3М розчином NH_4NO_3 при 85 °С та співвідношенні рідкої та твердої фаз 5:1 з подальшими фільтраціями, промиваннями, просушуваннями при 150 °С та прожарюваннями при 550 °С протягом 2 год. Аналогічно готували Н-форму цеоліту ZSM-5, за винятком того, що виходили з порошкоподібної форми NaZSM-5, а одержану водневу форму таблетували при 15 МПа, таблетки подрібнювали та відбирали фракцію 40-100 мкм.

Методика вивчення кислотності синтезованих зразків зводилась до термопрограмованої контрольованої десорбції попередньо хемосорбованого аміаку наважкою досліджуваного зразка у потоці гелію в температурному діапазоні 200-500 °С у спеціальному мікрореакторі, вмонтованому у хроматографічну схему на місці випаровувача (рис. 1). Гелій з балона після редукування тиску надходить до блока регулювання газових потоків БРГП, керованого осушеним у адсорбері 3, стиснутим повітрям. Призначення БРГП - забезпечення постійних витрат газу в робочому 1 та порівняльному 2 реакторах. Після проходження реакторів потоки газу надходять у робочу та порівняльну комірки детектора теплопровідного типу (ДТТ), розташованого у термостаті 4. Температура в реакторах підтримується регулятором температури РТ, а швидкість її наростання задають програматором температури ПТ. Сигнал з ДТТ надходить на електричний вимірювальний міст БПК-20 і після підсилення – на самописець.

Сам мікрореактор 1 (рис. 2) внутрішнім діаметром 3 мм розташовано коаксіально у кожусі 2 з використанням тefлонової прокладки 3 та накидної гайки 4. Потрібну температуру в реакторі підтримують за допомогою ніхромового електронагрівача 5, в теплоізоляцію 6 якого вмонтовано глуху трубку регулюючого платинового термометра опору 7. Газ-носії через трубку 8 надходить до міжстінного простору, в якому розташована також глуха трубка контрольної термопари 9. Всі металеві частини реактора виконано з нержавіючої сталі.

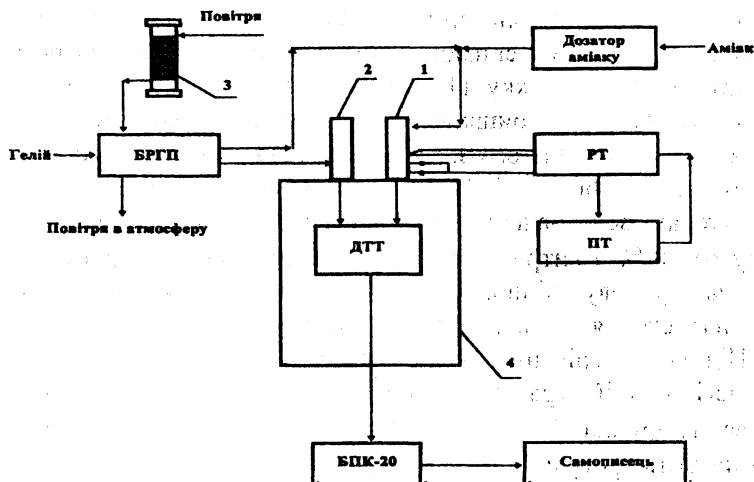


Рис. 1. Блок-схема для дослідження кислотності гетерогенних каталізаторів:

- 1 – робочий реактор; 2 – порівняльний реактор; 3 – адсорбер-осушувач;
 4 – термостат. БРГП – блок підготовки та контролю витрати газу-носія;
 РТ – блок регулювання температури; ДТГ – детектор тепловідвідного типу;
 ПТ – програматор температури; БПК-20 – електричний вимірювальний міст.

Аміак надходить з балона на спеціальний кран з дозуючими петлями різного об'єму – дозатор аміаку (рис. 1), з якого відповідними дозами його подають у потік газу-носія. Після проходження міжстінного простору суміш попадає до реактора. Реактор порівняння працює аналогічно, але без дозування аміаку.

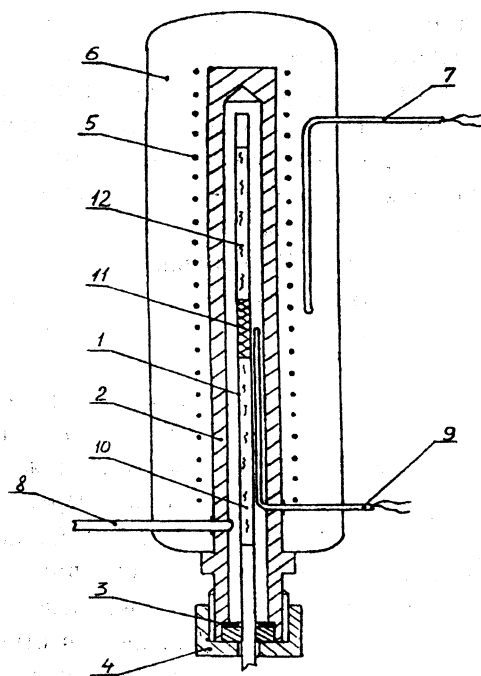


Рис. 2. Мікрореактор для вивчення кислотності методом ТПД: 1 – реактор; 2 – кожух; 3 – прокладка; 4 – накидна гайка; 5 – електронагрівач; 6 – теплоізоляція; 7 – регулювальний платиновий термометр опору; 8 – трубка подачі газу-носія; 9 – контрольна термопара; 10, 12 – кварцова кришка; 11 – досліджуваний зразок.

Порядок роботи на описаній установці такий. У нижню частину робочого реактора (рис. 2) засипають шар 10 кварцової кришки помелу 0,05-0,20 мм. Далі вносять наважку 11 (100 мг) досліджуваного зразка. Реактор доповнюють кварцовою кришкою 12. Зразок розташовують з таким розрахунком, щоб середина його шару знаходилась на рівні спаю термопари 9. Реактор монтують у корпусі 2 і з'єднують з ДТТ (рис. 1). За допомогою БРГП в обох реакторах встановлюють потоки гелію – 10 см³/хв. Піднімають температуру до 50 °С і витримують реактори при цій температурі до виходу самописця на нульову лінію. Відтак вмикають програматор ПТ, який забезпечує наростання температури з певною швидкістю, як правило, 8 град./хв. Під час прогрівання зразка самописець реєструє виділення вологи. Під час дегідратації зразка здійснюють проміжне контрольне його термостатування при 200 °С до виходу самописця на нульову лінію, після чого повторно вмикають програматор і підвищують температуру до 500 °С. При цій температурі зразок витримують знову-таки до виходу самописця на нульову лінію, відтак реактори охолоджують до 200 °С, домагаючись на самописці нульової лінії. Здійснюють подачу певної кількості доз аміаку на зразок до просакування. Для встановлення рівноваги зразок з хемосорбованим аміаком теж витримують при 200 °С до виходу самописця на нульову лінію, після чого програмовано, з швидкістю 8 град./хв. піднімають температуру до 500 °С з безперервною реєстрацією кількості десорбованого аміаку. Не припиняючи реєстрації аміаку, програматор при досягненні 500 °С вмикають і домагаються виходу самописця на нульову чи горизонтальну лінії.

На рис. 3 зображені одержані результати. ТПД-спектри аміаку несуть подвійну інформацію: площа під відповідними кривими характеризує загальну кількість кислотних центрів, а розподіл десорбованого аміаку за температурним діапазоном дає розподіл цих центрів за силою в порядку зростання значення останньої в міру підвищення температури десорбції. З загальною кількістю кислотних центрів каталізатора пов'язана продуктивність його роботи в тій реакції, яка на ньому реалізується. Природа ж каталізованої реакції визначається самим спектром кислотності, тобто співвідношенням між кількістю кислотних центрів різної сили. Показовим у цьому відношенні є ТПД-спектр каталізатора H-ZSM-5 (крива 1) з двома явно вираженими ділянками – слабкокислотним з максимумом при 251 °С та сильнокислотним з максимумом при 466 °С. Прикладом більш-менш рівномірного розподілу кислотних центрів за силою є ТПД-спектр цеоліту HY у вигляді мікросфери (крива 2).

Спектр же H-форми морденіт-клинотилолітової породи (крива 3) має специфічний вигляд. По-перше, подібно до спектра H-ZSM-5, він теж характеризується двома максимумами, проте менш явно вираженими, ніж у спектрі H-ZSM-5. По-друге, при різних температурах спостерігається перегин спектрів, що ділить їх на слабко- та сильнокислотні ділянки: 350 та 300 °С, що відповідає H-ZSM та H-формі породи. По-третє, при збігові висококислотних максимумів обидвох зразків (466 °С), помітно розходяться їх слабкокислотні максимуми. По-четверте, явно тяжіючи до більшої відносної частки сильнокислотних центрів, спектр морденіт-клинотилолітової породи показує

плавність наростання сильних кислотних центрів у цьому зразку, тоді як, судячи зі спектра H-ZSM-5, в ньому мається явний «провал» між слабкими та сильними кислотними центрами. Отже, незважаючи на наявність близьких за силою сильнокислотних центрів, ці зразки відрізняються низкою нюансів, які спричиняють до реалізації на них різних перетворень, наприклад, нормального гексану: його ароматизації на H-ZSM-5 та ізомеризації на H-формі породи, незважаючи на те, що першою стадією обох реакцій є активація гексану через його протонування [7, 9, 10].

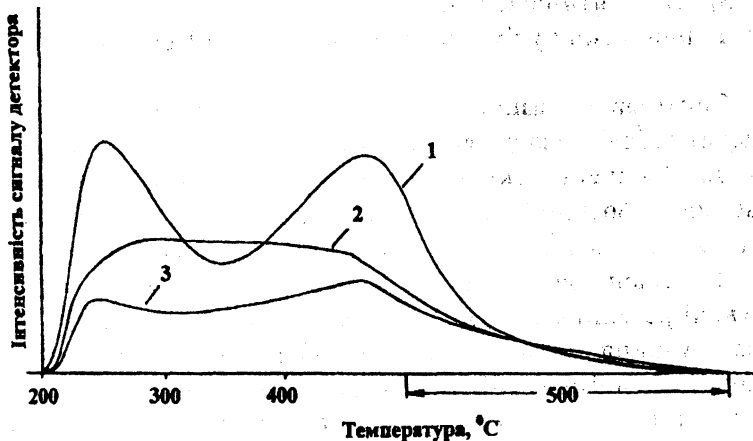


Рис. 3. Спектри термопрограмованої десорбції аміаку: 1 – HZSM-5; 2 – HY; 3 – H-форма морденіт-клинотилітової породи.

Отже, спектр кислотності H-форм модифікованих за спеціальною технологією морденіт-клинотилітових порід Закарпаття, знятий методом термопрограмованої десорбції аміаку, показує наявність у породі кислотних центрів, співрозмірних за силою центрам високомодульного цеоліту H-ZSM і здатних протонувати насичені парафінові вуглеводні. Одержані раніше [5-8] каталітичні дані з ізомеризації гексану, доповнені дослідженнями кислотності, однозначно свідчать про те, що морденіт-клинотилітову породу Закарпаття можна розглядати як сировину для одержання висококислотних каталізаторів, кислотної основи чи кислотних компонентів таких каталізаторів.

1. P.J. Mangnus, and A. Jacobs // in B. van Keulen (Editor), *Akzo Catalysts Symposium. Hydroprocessing*, Akzo Chem. Div., Amersfort, Netherlands, 1991, p. 163.
2. Ю.Г. Егузаров, М.Ф. Савчиц, Э.Я. Устиловская. *Гетерогенно-каталитическая изомеризация углеводородов*. Минск., 1989.
3. E. Iglesia, D.G. Barton, S.L. Soled, et al. // in J.W. Hightower, W.N. Deglass, E. Iglesia, A.T. Bell (Editors), *Proceedings of the 11th International Congress on Catalysis. 40th Anniversary*, Baltimore, MD, USA, 1996, p. 533.
4. Я.И. Исако, Х.М. Миначев // *Нефтехимия*, 1990, Т. 30, № 3, с. 291.
5. Ф.М. Бобонич, И.А. Манза, К.И. Патрылак и др. // *Минерал. журн.*, 1995, Т. 17, № 4, с. 85.
6. Ф.М. Бобонич, К.И. Патрылак, Ю.Г. Волошина и др. // *Теор. и эксперим. химия*, 1997, Т. 33, № 6, с. 385.
7. К.И. Патрылак, Ф.М. Бобонич, Ю.Г. Волошина et al. // *Appl. Catal.* 1998, v. 174, № 1-2, p. 187.
8. К.И. Патрылак, Ф.М. Бобонич, М.М. Левчук та ін. *Патент України*, 24297А МКІ В01 J 29/10, В01J29/20.
9. К.И. Патрылак, И.А. Манза, N.P. Urusova, Yu.L. Zub // *Am. Chem. Soc., Div. Petr. Chem., PREPRINTS*, 1997, v. 42, № 4, p. 773.
10. К. Патрылак, I. Манза, Ю. Зуб // *Вісник ДУ «Львівська політехніка»*. 1998. № 342. С. 227.