



Міністерство освіти і науки України
Сумський державний університет
Шосткинський інститут Сумського державного університету
Центральний науково-дослідний інститут
озброєння та військової техніки Збройних сил України
Державне підприємство
«Державний науково-дослідний інститут хімічних продуктів»
Виконавчий комітет Шосткинської міської ради
Казенне підприємство «Шосткинський казенний завод «Імпульс»
Казенне підприємство «Шосткинський казенний завод «Зірка»

ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ: НАУКА, ЕКОНОМІКА ТА ВИРОБНИЦТВО

МАТЕРІАЛИ
III Міжнародної
науково-практичної конференції
(м. Шостка, 23-25 листопада 2016 року)



УДК 547.216: 662.183.4

ІЗОМЕРИЗАЦІЯ ЛІНІЙНОГО ГЕКСАНУ НА Pd- ТА Ni-ВМІСНИХ ЦЕОЛІТАХ**Л.К. Патриляк¹, М.М. Крилова¹, І.М. Іваненко², М.В. Попов²**Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України¹

вул. Мурманська, 1, Київ, 02660

lkrpg@ukr.net

Національний технічний університет України "КПІ ім. І.Сікорського"²

просп. Перемоги, 37, Київ, 03056

kpi_yes@mail.ru

Реакція ізомеризації становить великий практичний інтерес, оскільки дозволяє покращити антидетонаційні характеристики прямогонної бензинової фракції, що википає до 70 °С і парафінова частина якої складається переважно із н-пентану і н-гексану [1, 2]. Процес проводять на каталізаторах, що поєднують кислотну та гідруюче-дегідруючу функції [2-5]. В ролі кислотної основи каталізаторів часто використовують цеоліт типу морденіту, в тому числі - його природний аналог у суміші з клиноптилолітом. Гідруюче-дегідруючими елементами служать метали платинової групи. Промисловий процес ізомеризації на каталізаторах цеолітної основи проводять за проточних умов при температурах до 300 °С під тиском водню 3,0-3,2 МПа, а тому часто називають гідроізомеризацією.

З метою оцінки ефективності каталізаторів різної цеолітної основи, а отже, різної структури й сили кислотності, модифікованих не лише паладієм, але й нікелем було проведено мікроімпульсне тестування зразків у ізомеризації н-гексану.

Водневі форми синтетичних цеолітів Y, M і ЦВМ ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4,7; 9,8$ і 41, відповідно, виробництва АТ "Сорбент", РФ, м. Нижній Новгород) одержували шляхом іонного обміну вихідного натрію на NH_4^+ із водного розчину нітрату амонію та наступного прожарювання впродовж 2 год при 550-560 °С. У результаті одержано зразки НУ, НМ та НЦВМ. Паладій у водневі форми всіх трьох цеолітів вводили у кількості 0,5 % мас. використовуючи аміакат паладію. Нікель наносили у кількості 2,5 та 10 % мас. із нітрату нікелю.

Активність та селективність у перетворенні н-гексану досліджували з використанням мікроімпульсної методики на основі хроматографа ЦВЕТ-104 з полум'яно-іонізаційним детектором [6]. У ролі газу-носія використовували водень. Продукти аналізували за допомогою капілярної колонки (довжина 50 м, внутрішній діаметр 0,25 мм) зі скваланом в ролі нерухомої фази. Реакцію досліджували в інтервалі температур 160-340 °С.

Конверсія та селективність перетворення н-гексану суттєво залежали від природи модифікуючого металу.

Єдиними продуктами ізомеризації гексану при низьких ступенях перетворення були 2- та 3-метилпентан (2-МП та 3-МП): 2,2- та 2,3-диметилбутан (2,2-ДМБ та 2,3-ДМБ) зафіксовано в слідових (на Pd-вмісних цеолітах) або незначних (на Ni-вмісних) кількостях лише при найвищих із досягнутих конверсій.

На Pd-вмісних зразках має місце поступове зростання виходів ізогексанів у міру підвищення температури реакції. Найактивнішим виявився зразок на основі НЦВМ. Інших два зразки характеризуються приблизно однаковою активністю в діапазоні 160-340 °С, але морденітовий зразок, починаючи з 300 °С, за цим показником починає випереджати фожазитовий. Найвищі виходи ізомерів склали 20 %.

Зовсім інший характер мають залежності на Ni-вмісних каталізаторах. Вихід ізогексанів проходить через максимум. Найвищими виходами, знов-таки, характеризуються зразки на основі НЦВМ (до 40 %), тоді як каталізатори на основі НМ та НУ дають конверсії лише до 10 %.

Паладійвмісні зразки цеолітів усіх типів практично не крекують гексан у температурному діапазоні 160-340 °С. Зокрема, при величинах конверсії гексану 20-25 % вміст продуктів крекінгу в каталізатах зразка Pd/НЦВМ знаходиться на рівні 2 % відносних, тоді як для двох інших зразків (конверсії 5-7 %) він не перевищує 0,8 % відносних.

Навпаки, на нікельвмісних зразках, починаючи з певної для кожного зразка температури, має місце інтенсифікація гідрокрекінгу. При цьому каталізатори на основі НЦВМ та НМ демонструють дуже близькі залежності для обох вмістів нікелю, тоді як зразки на основі фожазиту характеризуються значно нижчою крекінговою активністю. Зменшення вмісту нікелю від 10 до 2,5 % веде в цілому до дещо пологіших залежностей. Розподіл продуктів ізомеризації та крекінгу свідчить, що гідроізомеризація та гідрокрекінг ідуть паралельно. Ізомеризація починає іти відчутно при 160-180 °С, тоді як крекінг – при 200-220 °С. У температурних діапазонах 220-240 °С (10%Ni) та 220-260 °С (2,5%Ni) ізомеризація успішно конкурує з крекінгом, при вищих температурах – поступається йому.

Максимальні виходи 2-МП та 3-МП падають в ряду НЦВМ>НМ>НУ, а виходи 2,2-ДМБ зростають у тому ж ряду - НЦВМ<НМ<НУ, причому на НЦВМ 2,2-ДМБ не утворюється в помітних кількостях взагалі.

Результати, одержані на нікельвмісних каталізаторах показують, що ці зразки при нижчих температурах спочатку проявляють активність у ізомеризації, а з її підвищенням активізується крекінг. Тобто крекінг, очевидно, вимагає сильніших кислотних центрів. При 240-260 °С нікельвмісні цеоліти непогано працюють як каталізатори гідроізомеризації, тоді як при вищих температурах (300-350 °С) вони функціонують вже як каталізатори гідрокрекінгу.

Нікелевий каталізатор показує вищу активність порівняно із паладієвим при нанесенні на ЦВМ, тоді як на морденіті переважає паладієвий, а на фожазиті - одержані конверсії співмірні.

Таким чином, модифікування цеолітів нікелем дозволяє одержувати каталізатори цілком порівняльні за своєю активністю в ізомеризації лінійного гексану із дорогими паладій-вмісними зразками.

Перелік літературних джерел

1. Исаков Я.И., Миначев Х.М. Новые возможности использования цеолитных материалов в катализе // Нефтехимия.- 1990.- Т. 30, № 3.- С. 291-325.
2. Егiazаров Ю.Г., Савчиц М.Ф., Устиловская Э.Я. Гетерогенно-каталитическая изомеризация углеводородов. – Мн.: Наука и техника, 1989. – 310 с.
3. Ukrainian Mordenite-Clinoptilolite Rocks as a Base for Linear Hexane Isomerization Catalyst / K.I. Patrylak, F.M. Bobonych, Yu.G. Voloshyna et al. // Appl. Catal. A: General.- 1998.- V. 174.- P. 187-198.
4. Fraissard J., Gerda V., Patrylak K.I., Voloshyna Yu.G. Isomerization of hexane on PtAu nanoparticles supported on zeolites // Catalysis Today.- 2007.- V. 122.- P. 338-340.
5. Linear Hexane Isomerization over the Natural Zeolite Based Catalysts Depending on the Zeolite Phase Composition / K.I.Patrylak, F.M.Bobonych, Yu.G.Voloshyna et al. // Catalysis Today, 2001, V. 65, N 2-4, P. 129-135.
6. Исследование механизма изомеризации гексана с использованием микроимпульсного режима / Л.К. Патриляк, И.А. Манза, В.И. Выпирайленко и др. // Теорет. и эксперимент. хим., 2003, Т. 39, №4, с. 255-259.