

Передбачуваний винахід відноситься до нафтопереробки і може бути використаний для ізомеризації нормальних парафінових вуглеводнів фракцій прямої перегонки нафти з метою підвищення октанового числа композиційних палив для двигунів внутрішнього згорання.

Відомий спосіб одержання цеолітного каталізатора ізомеризації нормальних вуглеводнів на основі синтетичного технічного морденіту (Болтон А.П. Гидрокрекинг, изомеризация и другие промышленные процессы // Химия цеолитов и катализ на цеолитах. - М.: Мир, 1980. - С.377 - 409).

Каталізатор одержують на основі синтетичного морденіту, вихідний цеоліт обробляють кислотою для підвищення відносної кислотної сили активних (кислотних) центрів, амонійвмісними сполуками для пере ведення малоактивної катіонної форми через проміжну амонійну в активну водневу форму, після чого до складу каталізатора вводять гідруючо-дегідруючий компонент (платину і/або паладій). Каталізатор гранують із сполучним матеріалом, перед використанням активують шляхом сушки, прожарювання та відновлення платини і/або паладія до нуль-валентного стану в потоці водню.

Недоліком способу є необхідність гранулювання каталізатора в суміші з неактивним сполучним матеріалом, а також те, що за основу каталізатора беруть синтетичний технічний морденіт, виробництво якого в Україні відсутнє.

Відомий спосіб одержання цеолітного каталізатора ізомеризації нормальних вуглеводнів на основі природного морденіту (морденітової породи) (Бобонич Ф.М., Манза И.А., Патриляк К.И. и др. Влияние кислотной обработки на каталитическую активность палладиевой формы природного морденита в реакции гидроизомеризации н-гексана // Минералогический журнал. - 1995. - 17. - №4. - С.85 - 92).

Морденітову породу подрібнюють до необхідного розміру гранул, одно- чи двократно обробляють соляною кислотою, або хлористим амонієм та кислотою, або кислотою та потім хлористим амонієм, відмивають до нейтральної реакції, сушать, прожарюють при 773К, наносять гідруючо-дегідруючий компонент (паладій) із розчину відповідного тетраамінохлорида, після чого активують відновленням в потоці водню при температурі 673К.

Недоліком способу є відносно низька активність одержаного каталізатора, яка оцінюється за сумарним вмістом в каталізаті ізомерних продуктів у модельній реакції ізомеризації н-гексану.

Метою передбачуваного винаходу є підвищення активності цеолітного каталізатора ізомеризації нормальних вуглеводнів, який одержують на основі природних морденітових порід, вагомі поклади котрих зосереджені в Україні (Закарпаття).

Вказана мета досягається тим, що природну морденітову породу подрібнюють до необхідного розміру гранул, обробляють амонійвмісними сполуками (NH_4Cl , NH_4NO_3) для переведення у активну водневу форму, прожарюють протягом двох годин при 673 - 973К, після чого обробляють соляною кислотою, відмивають, наносять гідруючо-дегідруючий компонент, сушать, прожарюють та активують

відновленням в потоці водню.

Пропонований спосіб відрізняється від відомого тим, що оброблену амонійвмісними сполуками морденітову породу попередньо (перед її обробкою кислотою) прожарюють протягом двох годин при 673 - 973К.

Аналіз інших технічних рішень у даній галузі техніки показав, що застосовувані методи обробки морденітової породи, які входять до способу, що заявляється, відомі.

Проте, неможливо було передбачити наперед, що зміна послідовності стадій обробки та їх параметрів у вказаних межах призведе до суттєвого підвищення каталітичної активності одержуваного каталізатора у реакції ізомеризації нормальних вуглеводнів.

Певно попереднє (перед обробкою кислотою) прожарювання обробленої амонійвмісними сполуками морденітової породи сприяє більш повному (практично 100%) видаленню аміаку, який може блокувати активні центри каталізатора. Можливо зробити припущення, що прожарювання каталізатору після його обробки кислотою не призводить до повного виділення аміаку, оскільки він більш міцніше утримується на активних центрах, кислотна сила яких підвищилась внаслідок обробки кислотою. Збільшення температури прожарювання зверх вказаних меж, хоча і може приводити до повного видалення аміаку з цеолітвмісної породи, в той же час сприяє зменшенню кількості активних (кислотних) центрів, що у підсумку негативно впливає на величину активності одержуваного каталізатора.

Таким чином, внаслідок підбору послідовності стадій обробки морденітової породи та оптимізації їхніх параметрів досягнуто суттєве підвищення активності каталізатора, тобто нова властивість, яка не витікає вочевидь з аналізу всіх суттєвих ознак технічного рішення або їх взаємодії.

Нааявність новизни "ознаки-властивості" дозволяє припускати, що технічне рішення, яке заявляється, має винахідницький рівень.

У способі одержання каталізатора використовують:

- морденітову породу покладу Водиця (Закарпаття), що представляє собою морденіткліноптилолітовий туф із вмістом морденітової фази з даних рентгенофазового аналізу 78мас. %.

Морденітову породу подрібнюють, відбирають та використовують фракцію 0,5 - 1мм. За модельну реакцію беруть ізомеризацію н-гексана, як основного низькооктанового компоненту у складі фракції нафти прямої гонки з температурою кінця кипіння 343К, котру звичайно піддають ізомеризації.

Приклади 1 - 3 (відомий спосіб). Морденітову породу двічі обробляють при температурі кипіння водяної бані на протязі 8 годин 5М HCl із розрахунку 30г HCl на 1г породи, відмивають до нейтральної реакції, сушать та прожарюють 2 години при 773К. На прожарену породу наносять паладій із розчину його тетраамінохлорида у кількості 0,5мас.%, рахуючи на суху основу. Каталізатор відмивають, знову прожарюють 2 години при 773К, після чого активують відновленням в потоці водню 4 години при 673К.

Одержаний таким чином каталізатор у кількості 4см^3 завантажують у лабораторний реактор із нержавіючої сталі, обладнаний термпарою у внутрішньому каналі. Реактор вміщують у

ізотермічну зону електропечі. На вхід реактора подають водень під тиском 3,0МПа та нормальний гексан за допомогою дозуючого насоса. Установлюють співвідношення $H_2 : n-C_6H_{14} = 1 : 1$ (моль : моль), об'ємну швидкість подачі н-гексану (по рідині) 1год, температуру в реакторі 573К. Ці параметри підтримують однаковими у всіх дослідах, рідкі продукти ізомеризації вловлюють у послідовно підключених водяному холодильнику та спеціальній ловушці, охолоджувальній льодом, конструкція якої дозволяє відбирати окремо рідку та газову фази. Одержаний каталізат (рідку фазу) піддають хроматографічному аналізу з використанням 50-метрової капілярної колонки з "Скваланом" та полум'яно-іонізаційного детектора. Із результатів аналізу визначають вміст ізомерних продуктів із шістьма вуглецевими атомами, активність каталізатора оцінюють по сумарному вмісту вказаних продуктів у каталізаті: 2-метилпентана; 3-метилпентана; 2,2-диметилбутана та 2,3-диметилбутана.

Приклад 2. Морденітову породу обробляють протягом 8 годин при температурі кипіння водяної бані 5М НСІ, беручи 30г 5М НСІ на 1г породи, відмивають, обробляють 3М NH_4Cl , на протязі 3 годин при температурі кипіння водяної бані (10г 3М NH_4Cl на 1г породи), відмивають, висушують та прожарюють при 773К на протязі 2 годин, наносять 0,5мас.% паладій із розчину його тетраамінхлориду, рахуючи на суху основу. Каталізатор відмивають, сушать, знову прожарюють 2 години при 773К, після чого активують відновленням в потоці водню 4 години при 673К. Каталітичну активність досліджують в умовах, ідентичних прикладу 1.

Приклад 3. Морденітову породу обробляють протягом 3 годин при температурі кипіння водяної бані 3М NH_4Cl , відмивають, обробляють протягом 8 годин 5М НСІ при температурі кипіння водяної бані, відмивають, сушать та прожарюють 2 години при 773К. Подальша обробка та дослідження аналогічні наведеним у прикладах 1, 2. Результати випробувань каталізаторів подано в таблиці.

Приклади 4 - 11 (спосіб, що заявляється). Морденітову породу обробляють при температурі кипіння водяної бані 3М NH_4Cl протягом 3 годин (із розрахунку 10г 3М NH_4Cl на 1г породи), відмивають, сушать та прожарюють 2 години при 723 - 1023К (температури прожарювання кожного зразка наведено у таблиці), після чого один раз або двічі обробляють протягом 8 годин 5М НСІ при температурі кипіння водяної бані, відмивають, сушать та прожарюють 2 години при 773К, після чого наносять 0,5мас.% паладія, рахуючи на суху основу. Каталізатор відмивають, знову прожарюють 2 години при 773К, потім активують відновленням в потоці водню при 673К на протязі 4 годин. Каталізатори досліджують в умовах, ідентичних наведеним для прикладів 1 - 3. Результати випробувань одержаних каталізаторів наведено у таблиці.

Із наведених результатів досліджень каталізаторів у однакових умовах можна зробити висновок, що спосіб одержання каталізатора, що заявляється, дозволяє синтезувати активний каталізатор ізомеризації, якщо стадія прожарювання здійснюється в інтервалі температур близько 773 - 923К. Мабуть, при більш високих температурах прожарювання, хоча і має місце, практично повна десорбція аміаку, у той же

час відбувається зменшення загальної кількості активних центрів на поверхні каталізатора, тобто вплив негативної дії цього фактора на каталітичну активність переважає. В разі прожарювання каталізатора при температурах, нижчих за 773К, як було вказано вище, кількість залишкового аміаку надто висока, що й призводить до отруєння ним активних (кислотних) центрів. Це в свою чергу відбилося на величині каталітичної активності, див. приклади 6, 7 та 10, 11 в порівнянні з 4, 8, 9. Подвійна обробка з проміжною відмивкою породи (приклад 5) в цих умовах майже не призводить до збільшення активності. З наведених прикладів можна побачити, що послідовність стадій обробки каталізатора, що прийнята, і діапазон параметрів прожарювання, який означений вище, є оптимальними та дозволяють суттєво підвищити активність каталізатора ізомеризації на основі природних морденітів.

Результати дослідження каталітичної активності у ре

№	Послідовність та параметри стадій обробки мо		
	породи		
	1	2	
Відомий спосіб			
1	5М НСІ, 5М НСІ	3М NH_4Cl	7
2	5М НСІ	3М NH_4Cl	7
3	3М NH_4Cl	5М НСІ	7
Спосіб, що заявляється			
4	3М NH_4Cl	873 К	5М
5	3М NH_4Cl	873 К	5М НСІ
6	3М NH_4Cl	673 К	5М
7	3М NH_4Cl	723 К	5М
8	3М NH_4Cl	773 К	5М
9	3М NH_4Cl	923 К	5М
10	3М NH_4Cl	1023 К	5М
11	3М NH_4Cl	1073 К	5М