

Передбачуваний винахід відноситься до нафтопереробки і може бути використаний для ізомеризації легких нормальних парафінів з метою одержання високооктанових компонентів моторного пального.

Відомий спосіб одержання цеолітного каталізатора ізомеризації нормальних вуглеводнів на основі синтетичного технічного морденіту [1].

Вихідний синтетичний морденіт обробляють кислотою для підвищення кислотної сили активних (кислотних) центрів, амонійвмісними сполуками для переведення малоактивної натрієвої форми через амонійну до активної водневої форми, після чого до складу каталізатора вводять гідруюче-дегідруючий компонент (платину і/або паладій). Каталізатор гранують із в'язким і активують шляхом прожарювання та відновлення платини і/або паладію до нуль-валентного стану в струмені водню.

Недоліком способу є проведення додаткової стадії гранулювання каталізатора, що включає змішування порошкоподібного каталізатора з неактивною фазою, прожарювання отриманої суміші при температурі 873 К і подрібнення маси, що спеклася, до потрібної фракції. Крім того, одержання водневої форми цеоліту через обробку амонійвмісними сполуками і наступне прожарювання супроводжується необхідністю вирішення проблеми утилізації відпрацьованого розчину хлоридів (нітратів), а також аміаку від термічного розкладу катіонів амонію.

Відомий спосіб одержання цеолітного каталізатора ізомеризації нормальних вуглеводнів на основі природного морденіту [2].

Морденітову породу подрібнюють до потрібного розміру гранул, одно-чи дворазове обробляють хлористоводневою кислотою, або послідовно хлористим амонієм та хлористоводневою кислотою, чи, навпаки, хлористоводневою кислотою, а відтак хлористим амонієм, прожарюють при 773 К, наносять паладій із розчину відповідного тетраамінохлориду, після чого каталізатор термоактивують при 673 К в струмені повітря, а потім відновлюють у струмені водню при тій же температурі.

Основним недоліком способу є відносно низька активність приготованого таким чином каталізатора, який тестується у модельній реакції ізомеризації н-гексану.

Відомий спосіб одержання цеолітного каталізатора ізомеризації нормальних вуглеводнів на основі водневої форми природного морденіту [3].

Морденітову породу подрібнюють до фракції 0,5-1,0мм, обробляють амонійвмісними сполуками (NH_4Cl , NH_4NO_3), прожарюють при 873 К для одержання водневої форми, а відтак проводять кислотну активацію і наносять паладій із розчину відповідного тетраамінохлориду, після чого каталізатор піддають при 673 К послідовно термообробці у струмені повітря і відновленню у струмені водню.

Останній спосіб отримання каталізатора дозволяє суттєво підвищити його ефективність у реакції ізомеризації н-гексану як основного низькооктанового компоненту у складі фракції прямої перегонки нафти з температурою від початку кипіння нафти до 343 К, яку зазвичай піддають ізомеризації. Недоліком цього способу є нижча порівняно з каталізатором на основі синтетичного морденіту активність. І, також, залишається проблема утилізації додаткових відпрацьованих розчинів хлоридів (нітратів) та аміаку.

Метою передбачуваного винаходу є підвищення активності та селективності цеолітного каталізатора ізомеризації нормальних вуглеводнів за дірозгалуженими ізомерами гексану, при цьому каталізатор одержують на основі природної морденітової породи Закарпатського родовища (с. Липча).

Вказана мета досягається тим, що природну морденітову породу подрібнюють до необхідного розміру частинок, обробляють хлористоводневою кислотою, відмивають, сушать, наносять гідруюче-дегідруючий компонент (паладій) з солянокислого розчину хлориду паладію, знову сушать та термоактивують послідовно у потоках повітря та водню з метою отримання нуль-валентної форми паладію.

Пропонований спосіб відрізняється від відомого тим, що іонообмінне модифікування аміаквмісним розчином тетрааміакату паладію замінено на просочування безаміакним солянокислим розчином хлориду паладію. Крім того, з процесу вилучені стадії обробки породи хлористим або азотнокислим амонієм та наступного її прожарювання при 873 К.

Зазначимо, що, при введенні гідруюче-дегідруючого компоненту традиційним іонообмінним способом, у склад каталізатора через катіон тетрааміакату вноситься певна кількість аміаку. Очевидно, надзвичайно важливу роль у реакції ізомеризації відіграють сильні кислотні центри Бренстеда, які здатні утримувати якусь кількість аміаку від розкладу катіона тетрааміакату паладію і отруюватись ним. Дійсно, як випливає з результатів дослідження кислотних властивостей основ каталізаторів, отриманих методом термодесорбції у вакуумі попередньо сорбованого піридину, кількість сильних кислотних центрів у деалюмінованих морденітвмісних зразках порівняно невелика і їх часткова дезактивація значною мірою впливає на кінцеву активність каталізатора, а також, що дуже важливо, на селективність за 2,2-диметилбутаном (2,2-ДМБ), октанове число якого найбільше серед ізомерів гексану.

Однак, зважаючи на невелику кількість введеного через тетрааміакат паладію аміаку, неможливо було передбачити, що заміна способу введення металічної компоненти буде мати значний вплив на ефективність каталізатора.

Таким чином, внаслідок застосування нового технічного рішення - нанесення гідруюче-дегідруючого компоненту без застосування аміаквмісного розчину - досягнуто суттєве підвищення активності та селективності каталізатора за найбільш цінним дірозгалуженим ізомером гексану, тобто досягається нова властивість, яка не випливає вочевидь з аналізу всіх суттєвих ознак технічного рішення або їх взаємодії. Таке підвищення ефективності каталізатора дозволяє, крім того, уникнути двох додаткових стадій, а саме, одержання NH_4 -форми та її прожарювання при 873 К, які, як згадувалось вище, пов'язані з необхідністю нейтралізації додаткових шкідливих відходів. Пропоноване технічне рішення вільне від цього недоліку.

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

У способі одержання каталізатора використовують морденітову породу родовища Липча (Закарпатська обл.), яка складається з радіальних агрегатів кристалів морденіту, порожнини між якими заповнені вільно утвореними кристалами клиноптилоліту або морденіту. В породі присутня незначна кількість польового шпату (1-5%). Вміст морденітової фази за даними рентгенофазового аналізу становить 75 мас.%.

Морденітову породу подрібнюють, відбирають та використовують фракцію 0,5-1,0мм. Каталітичні властивості вивчають у модельній реакції ізомеризації н-гексану.

Приклад 1 (відомий спосіб). Морденітову породу дворазове обробляють 5М розчином хлористоводневої кислоти при температурі водяної бані протягом 3-х годин (масове співвідношення фаз тверда:рідка=1:10), відмивають, сушать і методом іонного обміну з водного розчину тетрааміаку паладію наносять 0,5мас.% паладію, рахуючи на суху основу. Каталізатор промивають, прожарюють впродовж 2-х годин при 773 К, потім активують відновленням в струмені водню при 673 К протягом 4-х годин.

Одержаний таким чином каталізатор у кількості 4см³ завантажують у лабораторний реактор із нержавіючої сталі, обладнаний термопарою у внутрішньому каналі. Реактор вміщують в ізотермічну зону електропечі. На вхід реактора подають водень під тиском 3,0 МПа та н-гексан за допомогою дозуючого насоса. Реакцію проводять при мольному співвідношенні $H_2:n-C_6H_{14}=1:1$ та об'ємній швидкості подачі н-гексану 1 год⁻¹. Температура реакції - 573 К. Продукти реакції вловлюють у спеціальній ловушці, яку охолоджують за допомогою рідкого азоту. Після завершення подачі гексану реактор продувають воднем від залишків продуктів впродовж 30-ти хвилин при температурі реакції, ловушку розморожують, об'єм утвореного при цьому газу вимірюють за допомогою газометру. Склад ізомеризату визначають хроматографічне, аналізуючи Як рідку, так і газову фази, з використанням 50-метрової капілярної колонки зі скваланом та полум'яно-іонізаційного детектора.

Приклад 2 (відомий спосіб). Морденітову породу обробляють при температурі кипіння водяної бані 3М розчином NH_4Cl (або NH_4NO_3) протягом 3-х годин (масове співвідношення фаз тверда:рідка=1:10), відмивають, сушать та прожарюють протягом 2-х год при температурі 873 К для одержання водневої форми, після чого обробляють 5М розчином хлористоводневої кислоти при температурі водяної бані протягом 3-х год (масове співвідношення фаз тверда:рідка =1:10), відмивають і сушать. Нанесення паладію, активація та випробовування готового каталізатора аналогічні прикладу 1.

Приклади 3-5 (спосіб, що заявляється). Морденітову породу обробляють 5М розчином HCl на водяній бані при масовому співвідношенні фаз тверда:рідка =1:10, відмивають дистильованою водою до відсутності аніонів хлору, сушать і наносять 0,3-0,9 мас.% паладію в розрахунок на суху основу методом просочування породи розчином хлориду паладію в 1М розчині соляної кислоти. Кількість нанесеного на кожний зразок паладію вказано у таблиці. Подальша активація та умови дослідження подібні до наведених у прикладах 1-2.

Результати дослідження каталітичної активності зразків у реакції ізомеризації н-гексану наведено в таблиці.

Як видно з наведених результатів порівняльного дослідження каталітичних властивостей приготованих зразків каталізаторів, нанесення гідролізує-дегідролізує компоненту безаміачним способом підвищує ефективність каталізаторів, особливо, з точки зору селективності за 2,2-ДМБ. За величинами конверсії та виходу ізомерів гексану зразки на основі природних морденітів, приготовані пропонуваним способом, не поступаються каталізаторам на основі синтетичного морденіту, що має суттєве значення передусім для України, яка не має спеціального дорогого виробництва синтетичного морденіту, але володіє великими покладами дешевого природного морденіту.

Введення в каталізатор паладію в кількостях, що перевищують 0,5мас.%, не приводить до підвищення ефективності зразка. Оптимальним вмістом паладію, як і у випадку його нанесення іонообмінним способом з розчину хлориду тетрааміаку паладію, слід вважати 0,5мас.%.

Таблиця

№	Вміст паладію, мас. %	Конверсія, %	Селективність* за i-C ₆ , %	Вихід i-C ₆ , мас. %	2,2-ДМБ/Σi-C ₆ , мас. %
Відомий спосіб					
1	0,5			43,7	
2	0,5	73,7	94,9	69,9	14,5
Спосіб, що заявляється					
3	0,3	71,17	98,0	69,74	12,0
4	0,5	77,97	98,2	76,56	19,0
5	0,9	77,63	96,6	74,99	19,0

* На перетворений н-гексан

Джерела інформації:

1. Болтон А.П. Гидрокрекинг, изомеризация и другие промышленные процессы // В кн.: Химия цеолитов и катализ на цеолитах. Под ред. Дж. Рабо. Т. 2. -М.: Мир, 1980. -С. 377-409.
2. 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.
3. K.I. Patrylak, F.M. Bobonych, Yu.G. Voloshyna, M.M. Levchuk, V.M. Solomakha, L.K. Patrylak, I.A. Manza, O.M. Taranookha. Linear hexane isomerization over the natural zeolite based catalysts depending on the zeolite phase composition // Catalysis Today. - 2001. - 65. - P. 129-135.