

## Мікрокаталітичний крекінг кумолу: особливості експериментальних результатів та шляхи вдосконалення

*Р.В. Ліхньовський, А.В. Яковенко, Л.К. Патриляк, І.А. Манза, К.І. Патриляк*

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52*

Суттєвим обмеженням імпульсного методу крекінгу кумолу є те, що він, не дозволяючи зводити матеріальний баланс досліду, не може служити надійною базою для однозначного ув'язування деяких особливостей експериментальних результатів із природою каталізатора. Зокрема, значний розкид результатів може бути притаманний методів у теперішньому його виконанні. Запропоновано доповнити його стадією контрольованого окиснювального видалення вуглистих відкладень з поверхні каталізатора, що дозволить суттєво підвищити інформативність експерименту завдяки можливості зведення матеріального балансу та кількісної оцінки розподілу продуктів ушільнення.

Пріоритетним напрямком розвитку вітчизняної нафтопереробної та нафтохімічної галузей є подальше поглиблення переробки нафти із застосуванням таких процесів, як крекінг, ізомеризація, алкілування, ароматизація тощо. Усі вони проходять за карбоній-іонним механізмом з активацією тієї чи іншої молекули через протонування на твердих кислотних каталізаторах, у яких активною компонентою виступає переважно цеоліт. Для вивчення кислотності каталізаторів розроблено цілий ряд методів, серед яких [1–10]:

- інфрачервона спектроскопія;
- метод термопрограмованої десорбції основ Льюїса;
- електронний парамагнітний резонанс;
- титрування з індикаторами Гаммета;
- калориметричне титрування основами Льюїса;
- крекінг індивідуальних вуглеводнів.

При використанні останнього методу характеристики кислотності одержують не прямо, а опосередковано – через каталітичну активність та розподіл продуктів крекінгу.

Крекінг індивідуальних вуглеводнів є найціннішим серед усіх вищезазначених методів, оскільки дає сукупну інформацію як щодо кислотності, так і щодо активності. Достоїнство крекінгових тестових реакцій полягає у відносній методичній простоті в поєднанні з надійністю, тому що методика легко реалізується у мікромасштабі при імпульсному варіанті подачі вуглеводню з використанням схеми серійного хроматографа. Останнє виключає будь-який відбір проб – дуже небажану процедуру, яка завжди пов'язана з незручностями і є джерелом додаткових помилок. Застосування полум'яно-іонізаційного детектора для аналізу продуктів підносить метод крекінгу до рівня найчутливіших у сучасній хімії.

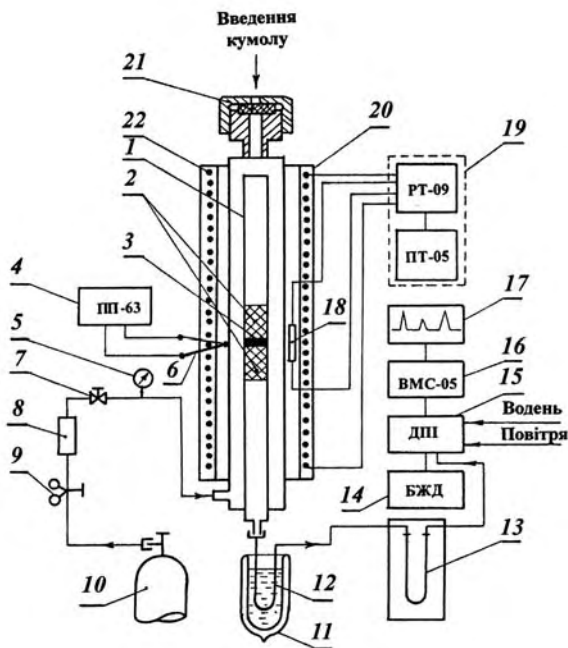
Найбільш поширеною тестовою реакцією є крекінг кумолу [8–10]. Додаткова перевага цієї реакції перед

крекінгом, наприклад парафінів, полягає в порівняно простому складі каталізату, який крім неконвертованого кумолу вміщує пропілен і бензол з невеликими домішками етилбензолу і толуолу.

Мета даної роботи – спроба вдосконалити класичний імпульсний метод крекінгу кумолу виходячи з власного досвіду тривалого його використання при тестуванні великої кількості зразків кислотного типу.

Одним з вузлів типової установки (рис. 1) є мікро-реактор з внутрішнім діаметром 8 мм, в якому стаціонарно розташовують наважку каталізатора масою 0,1г і розміром зерна 40–100 мкм. З обох боків наважку обмежують кварцовою кришкою. При зазначеному внутрішньому діаметрі реактора висота шару наважки становить близько 2 мм. Контроль температури зразка в процесі його підготовки та роботи здійснює термopара, гарячий спай якої розташований точно на рівні шару зразка. Після завантаження реактора наважку дегідратують в потоці газу-носія гелію (8,0 см<sup>3</sup>/хв) програмованим підвищенням (22 °С/хв) температури до 500 °С з наступним витримуванням наважки за такої температури протягом 1 год. Відтак, не змінюючи параметрів потоку гелію, реактор охолоджують до визначеної температури тестування каталізатора – як правило, 320 °С для свіжосинтезованих та 400 °С для термопарооброблених зразків. У своїй верхній частині реактор має спеціальну головку, охолоджувану проточною водою для попередження перегріву мембрани з полісиліконової резини, яка призначена для введення за допомогою мікрошприца строго каліброваних доз кумолу (наприклад по 2 мкл). Підхоплені потоком гелію пари кумолу проходять через шар каталізатора, де крекуються. Продукти реакції надходять у ловушку з рідким азотом і конденсуються в ній. Далі, в момент різкого підняття температури з використанням портативної електропечі, вміст ловушки виноситься потоком гелію

на розділення у хроматографічну колонку, а потім – у полум'яно-іонізаційний детектор. Типову хроматограму продуктів крекінгу однієї дози кумолу наведено на рис. 2.



**Рис. 1.** Схема імпульсної установки крекінгу кумолу: 1 – реактор, 2 – кришка кварцова, 3 – каталізатор, 4 – потенціометр ПП-63, 5 – манометр зразковий, 6 – термопара, 7 – вентиль тонкого регулювання подачі газу, 8 – фільтр-осушувач, 9 – редуктор, 10 – балон з гелієм, 11 – дьюар, 12 – петля-ловушка, 13 – колонка хроматографічна, 14 – блок живлення детектора, 15 – детектор полум'яно-іонізаційний, 16 – вимірювач малих струмів, 17 – потенціометр-самописець, 18 – терморезисторний елемент, 19 – блок регулювання та програмування температури, 20 – кожух теплоізоляційний, 21 – мембрана силіконова, 22 – спіраль ніхромові

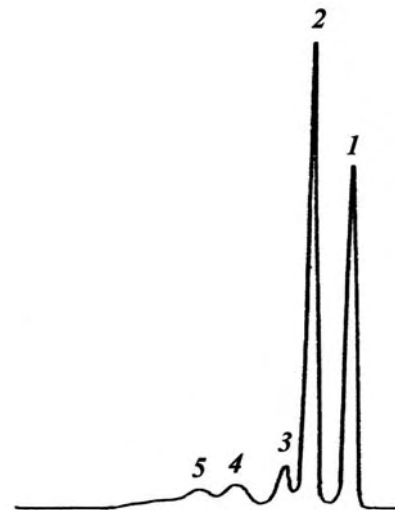
При експериментальному вивченні сотень зразків кислотних цеолітвмісних каталізаторів ми наштовхнулись на ряд цікавих особливостей. Зокрема, незважаючи на те, що кумол теоретично розпадається лише на пропілен і бензол у молярному співвідношенні 1:1, останнє спостерігається рідко. Загалом воно коливається в межах від 0,5–1 до 1–2,5. Якщо заниженість співвідношення по пропілену ще більш-менш зрозуміла через високу схильність останнього до полімеризації, то значно менш зрозумілою є заниженість по бензолу. Крім того, спостерігаються:

- різко занижена кількість каталізатору від перших імпульсів для деяких зразків;
- значні розбіжності між кількістю каталізатору на різних зразках;
- розбаланс між кількістю поданого кумолу та кількістю каталізатору.

Намагання відокремити те, що викликано можли-

вою негерметичністю чи іншими методичними недосконалостями, від спричиненого природою каталізатора породило статистичний масив даних, у якому кожен зразок випробовували мінімум 2–3 рази, а деякі зразки – до 10 разів. У результаті аналізу напрацьованого матеріалу сформульовано перелічені особливості як такі, що спричинені винятково природою каталізатора, тобто його хімічним складом та способом синтезу.

Основними факторами, які зумовлюють розкид експериментальних результатів, є різна крекуюча здатність досліджуваних зразків, а також різне утримування ними як самого кумолу, так і продуктів його крекінгу. Останнє не обов'язково безпосередньо пов'язано з коксоутворенням, яке, безумовно, проходить (деякі зразки чорніють). Крім коксоутворення велику роль відіграють процеси хемосорбції кумолу та продуктів його розщеплення кислотними центрами Бренстеда та Льюїса. І ті й інші представлені на зразках різними кількостями, співвідношеннями та кислотною силою, а отже, хемосорбція компонентів теж є дуже різноманітною.



**Рис. 2.** Типова хроматограма продуктів крекінгу кумолу у мікрокаталітичному імпульсному методі: 1 – пропілен, 2 – бензол, 3 – толуол, 4 – етилбензол, 5 – неперетворений кумол

Звідси випливає висновок про властиву даному методу обмеженість, яка на перший погляд здається нездоланною, оскільки його можливості не дозволяють визначати ні якісно, ні кількісно утримувані каталізатором компоненти. Частково на це питання можна відповісти шляхом додаткової термодеструкції з наступним вловлюванням та аналізом утримуваних продуктів [11–13]. Для одержання повнішої відповіді використовують цілий арсенал сучасних методів [14], далеко не завжди доступних.

Незворотне утримування зразком тих чи інших компонентів як джерела коксоутворення, а також сам

процес коксоутворення – це корінні проблеми роботи кислотних каталізаторів у карбоній-іонних реакціях перетворення вуглеводнів. Інформативність імпульсного методу набагато б зросла, якби вдалося звести повний матеріальний баланс у кожному досліді.

Шлях до цього ми вбачаємо у кількісному визначенні утримуваних зразком продуктів завдяки поступовому їх окисленню з одночасною фіксацією кількості виділеного оксиду вуглецю та води, що дасть сумарну кількість утримуваних компонентів, рівно ж як і зробить можливою диференціацію продуктів ущільнення за співвідношенням вуглецю та водню.

Наскільки нам відомо, такого роду комплексна оцінка в рамках імпульсного методу крекінгу кумолу ще ніким не реалізована. У зв'язку з цим існуючу імпульсну мікрокаталітичну установку крекінгу кумолу ми дообладнали вузлом регенерації каталізатора, що відкриває перед даним класичним методом нові перспективи.

Таким чином, використання імпульсного методу крекінгу кумолу дозволило виявити ряд особливостей каталізаторів залежно від їх хімічного складу та способу синтезу. Показано, що можливості методу можна суттєво розширити за рахунок доповнення звичайної мікрокаталітичної імпульсної установки вузлом регенерації каталізатора, що дасть змогу визначати не тільки кількість утримуваних каталізатором компонентів, а й співвідношення у них вуглецю та водню.

### Література

1. Якобс П.А., *Карбонийонная активность цеолитов*, Москва, Химия, 1983.

2. *Химия цеолитов и катализ на цеолитах*, Под ред. Дж. Рабо, Москва, Мир, Т.1, 1980.

3. Маркарян Г.Л., Лунина Е.В., *Журн. физ. химии*, 1996, **70** (9), 1670.

4. Konovalova T.A., Volodin A.M., Chesnokov V.V. et al., *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1991, **43** (1), 225.

5. Патриляк Л., Тарануха О., *Вісн. Держ. ун-ту «Львівська політехніка», Сер. Хімія, технологія речовин та їх застосування*, 1998, (342), 235.

6. Patrylak L., *Adsorp. Sci Technol.*, 1999, **17** (2), 115.

7. Wojciechowski B.W., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 1998, **40** (3), 209.

8. Corma A., Wojciechowski B.W., *Ibid.*, 1982, **24** (1), 1.

9. Liu Z., Dadyburjor D.B., *J. Catal.*, 1992, **134** (2), 583.

10. Youseff A.M., Ahmed A.J., Samra S.E. et al., *Adsorp. Sci. Technol.*, 1998, **16** (3), 175.

11. Патриляк К.І., Ліхнівський Р.В., Патриляк Л.К. та ін., *Катализ та нафтохімія*, 2000, (4), 19.

12. Patrylak K.I., Likhnyovskyi R.V., Patrylak L.K., *Abstracts of Dutch-Ukrainian International Colloquium on Catalysis*, M. Sychev (Ed.), Kiev, Ukraine, June 26–30, 2000, 85.

13. Patrylak K., Likhnyovskyi R., Patrylak L. et al., *Abstracts of 5th Ukrainian-Polish Symposium "Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Application"*, Yu.I. Tarasevich, R. Leboda, B. Kats (Eds), 4–9 Sept. 2000, Odessa, SCSEIO, 149.

14. Da-Zhen J., Sheng W., Shu-Guang F. et al., *J. Catal. (China)*, 1990, **11** (3), 210.

Надійшла до редакції 19 лютого 2001 р.

## Микрокаталитический крекинг кумола: особенности экспериментальных результатов и пути совершенствования

Р.В. Лихневский, А.В. Яковенко, Л.К. Патриляк, И.А. Манза, К.И. Патриляк

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,  
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-52

Существенным ограничением импульсного метода крекинга кумола является то, что он, не позволяя сводить материальный баланс опыта, не может служить надежной базой для однозначной увязки некоторых особенностей экспериментальных результатов с природой катализатора. В частности, значительный разброс результатов может быть свойствен методу в настоящем его выполнении. Предложено дополнить его стадией контролируемого окислительного удаления углистых отложений с поверхности катализатора, что дает возможность существенно повысить информативность эксперимента благодаря возможности сведения материального баланса и количественной оценки распределения продуктов уплотнения.

## Microcatalytic Cumene Cracking: Some Peculiarities of Experimental Results and Ways to the Improvement

*R.V. Likhnyovskyi, A.V. Yakovenko, L.K. Patrylak, I.A. Manza, K.I. Patrylak*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine; 1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52*

As an essential restriction of the pulse cumene cracking method is the fact that the last, giving not the possibility to balance the cumene and reaction products, cannot serve as a reliable base for unambiguous treating of some peculiarities of experimental results through the catalyst nature. In particular, the considerable dispersion of the results may be peculiar to the method proper in its present fulfillment. It has been proposed to supplement the method with a stage of controlled oxidizing removal of the carbonaceous deposits from the catalyst surface what promises to heighten substantially the information obtained in consequence of the possibility to strike a matter balance as well as to evaluate the quantitative distribution of the carbonization products.

### **Вам потрібно знати октанове число бензину ?**

**У Вас немає коштів на закупівлю установки УИТ-85 ?**

**У Вас немає приміщення для моторної установки ?**

Інститут біоорганічної хімії і нафтохімії НАН України має унікальну, малогабаритну, просту в експлуатації, екологічно чисту лабораторну установку для експрес-аналізу детонаційної стійкості автомобільних бензинів і компонентів за моторним і дослідницьким методами.

Робота приладу ґрунтується на визначенні параметрів реакції холодно-полум'яного окиснення вуглеводневого палива в потоці повітря і порівнянні теплових ефектів, які спричинені продуктом дослідження і еталонною сумішшю.

Прилад дозволяє робити 80–100 аналізів за добу; потребує для аналізу менш ніж 10 г палива (2 мкг на один вимір). Прилад незамінний при рутинних вимірах октанового числа в умовах нафтопереробного заводу, науково-дослідної лабораторії та випробувальної лабораторії нафтобази.

Основні характеристики приладу:

- метод аналізу – метод холодно-полум'яного окиснення вуглеводневої сировини;
- межі виміру 50 –100 октанових одиниць ( о.о.);
- збіжність –  $\pm 0,5$  о.о.;
- час одного виміру - не більше 10 хв;
- час виходу приладу на режим для повторного аналізу – не більше 5 хв;
- час підготовки приладу до роботи – не більше 30 хв;
- час безупинної роботи – 8 год;
- маса – не більше 10 кг.

*Прилад і методика виміру проходять атестацію в Українському*

*центрі стандартизації і метрології на відповідність вимогам ДСТУ*

*за моторним і дослідницьким методами.*

*Телефон 559-71-30*