

## Ізомеризація *n*-пентану та *n*-гексану на каталізаторах синтетичної морденітової основи

Л.К. Патрисяк, Р.В. Романюк, М.М. Левчук, І.А. Манза, І.М. Цуприк

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

Приготовано серію каталізаторів ізомеризації *n*-парафінів на основі синтетичного морденіту. Оптимізовано хімічний склад зразків та умови реакції ізомеризації. Показано, що ефективність каталізаторів синтетичної морденітової основи помітно залежить від способу їх приготування. Разом з тим вони не перевершують найкращих зразків природної морденітклинотилітової основи.

За останні роки виконано серію робіт з ізомеризації *n*-гексану на паладійвмісних каталізаторах природної морденітклинотилітової основи [1–14]. Вивчення цієї реакції становить не лише теоретичний, але й практичний інтерес як шлях до поліпшення антидетонаційних характеристик прямогонної бензинової фракції, що википає до 70 °С і парафінова частина якої представлена переважно *n*-пентаном і *n*-гексаном. Перший конвертує у 2-метилбутан (2-МБ) і 2,2-диметилпропан (2,2-ДМП), другий – у 2- і 3-метилпентани (2- і 3-МП), а також у 2,2- і 2,3-диметилбутани (2,2- і 2,3-ДМБ). А тому синтез ефективного каталізатора на основі морденітклинотилітових порід українських родовищ є дуже заманливим.

Термодинаміка ізомеризації така, що підвищення температури реакції зумовлює зростання неконвертованої частки *n*-парафінів (табл. 1) [15]. Оптимальні показники ізомеризації на каталізаторах морденітової основи спостерігаються приблизно при 300 °С, оскільки при нижчих температурах конверсія зменшується, очевидно, з кінетичних причин, в тому числі через зниження сили кислотності каталізатора. Деяке зниження температури реакції без погіршення показників процесу можливе у випадку модифікування каталізатора цирконієм [11].

Найвищих показників ізомеризації досягнуто за певної послідовності стадій приготування каталізатора на основі морденітклинотилітових порід [3, 9, 14]: одержання NH<sub>4</sub>-форми породи, переведення останньої у Н-форму прогрівом до 600 °С, часткове деалюмінвання водневої форми кислотою, нанесення паладію іонним обміном і, нарешті, відновлення паладію до нуль-валентного стану. На приготованому таким чином каталізаторі ступені конверсії *n*-гексану становлять [14] до 79,5 % за вмісту найціннішого з ізомерів – 2,2-ДМБ – у реакційній суміші до 13 %. Каталізатор, приготований за цих же умов на основі синтетичного морденіту, дає, дивним чином, дещо нижчі конверсії *n*-гексану та виходи 2,2-ДМБ [16]: 72–73 і 10,4–10,6 % відповідно.

Таблиця 1. Склад рівноважної суміші ізомерних парафінів C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>, мол. доля, %

Ізомер	Температура, °С				
	25	127	227	300	327
<i>Пентани</i>					
<i>n</i> -Пентан	3,0	11,0	18,0	22,4	24,0
2-МБ	44,0	65,0	69,0	67,5	67,0
2,2-ДМП	53,0	24,0	13,0	9,9	8,7
<i>Гексани</i>					
<i>n</i> -Гексан	1,3	6,1	13,0	17,4	19,0
2-МП	7,1	16,0	24,0	26,2	27,0
3-МП	2,5	7,5	12,0	14,2	15,0
2,2-ДМБ	84,0	61,0	41,0	32,2	29,0
2,3-ДМБ	5,4	9,2	10,5	10,43	10,4

Одержані результати спонукали нас приготувати каталізатор на основі синтетичного морденіту за іншої послідовності стадій та за дещо інших умов.

Як і в роботі [16], використовували синтетичний морденіт NaM (Si/Al = 4,9) виробництва АТ "Сорбент" (Нижній Новгород, Росія) за ТУ 38 102168-85 (партія 368). Наважку цеоліту завантажували в колбу з мішалкою, куди додавали 5,5 М розчин HCl до співвідношення рідкої (Р) та твердої (Т) фаз 2,6. При постійному перемішуванні суспензію витримували на водяній бані при 98–99 °С протягом кількох годин, після чого перенесли на фільтр Шотта, і цеоліт промивали гарячою водою для видалення іонів хлору. У фільтраті визначали вміст алюмінію, за яким оцінювали величину досягнутого співвідношення Si/Al. Таким способом добивались різних значень Si/Al в межах 5,25–15,05. Очевидно, що паралельно з деалюмінуванням певною мірою йшло і декатіонування зразків. Для видалення залишкового натрію деалюміновані зразки обробляли 2 М розчином NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (Т:Р = 3–10) у цій самій колбі з мішалкою при 80–90 °С протягом 1–2 год. Проводили до шести обробок. Після кожної з них суспензію перенесли на фільтр, проміжні іонообмінні форми промивали для видалення катіонів натрію. Інколи проміжні форми прожарювали при 500 °С протягом 2 год. Осно-

вна частина катіонів натрію видалялася з цеоліту вже після двох обробок. Третя та подальші обробки практично вже не впливали на каталітичні властивості зразків. А тому три обробки вважали достатніми для завершення цієї операції. Наступним етапом була сушка зразка та його прожарювання для розкладу іонів амонію до аміаку та протонів. Але до цієї процедури ми, як правило, не вдавались, оскільки завершальною стадією приготування каталізатора було введення в нього паладію іонним обміном через аміачний комплекс.

Паладій вводили при кімнатній температурі та постійному перемішуванні. Наважку зразка заливали дистильованою водою до Р:Т = 10, рН суспензії доводили до величини 8–9 за допомогою водного розчину аміаку. Перед цим на основі хлористого паладію готували його водорозчинну сіль [17], кількість якої розраховували, виходячи з бажаного вмісту паладію у повітряно сухому каталізаторі. Паладійвмісний розчин розбавляли дистильованою водою до 0,5–1,0 об'єму суспензії цеоліту і прикапували при постійному перемішуванні протягом 2 год. По закінченні цієї операції зразок залишали у колбі на 20 год із періодичним перемішуванням. Відтак його промивали на фільтрі, контролюючи наявність іонів паладію у фільтраті [18]. За наведених умов практично весь паладій входив до цеолітної фази, яку висушували при кімнатній температурі. Вміст паладію у зразку з величиною Si/Al = 9,7 варіювали у межах мас. долей 0,05–0,7 %. Каталізатор таблетували на лабораторному пресі із зусиллям 10–12 МПа, релаксація тривала 15 с. Таблетки подрібнювали і відбирали фракцію 0,5–1,0 мм. Останньою стадією синтезу каталізатора була його активація, яка складалася з сушки та прожарювання зразка, а також відновлення іонів паладію воднем безпосередньо в реакторі. Було прийнято схему ступеневого підвищення температури для видалення вологи: в потоці повітря чи азоту зразок нагрівали до 100 °С зі швидкістю 3 °С за 1 хв, після чого витримували 1 год. У такому ж режимі нагріву піднімали температуру до 200, 300 і 400 °С, з тою різницею, що при 400 °С зразок витримували не менше 4 год. Відтак температуру знижували до 150 °С, подавали водень та із зазначеною швидкістю зразок нагрівали до 400 °С з подальшим його витриманням при цій температурі впродовж 16 год. На цьому активацію каталізатора вважали завершеною. Зразок охолоджували до температури проведення реакції в атмосфері водню ( $H_2/n-C_nH_{2n+2} = 1$ ) за таких умов: температура – 280–320 °С, тиск – 3,0 МПа, об'ємна швидкість ( $v$ ) по рідких  $n$ -пентану та  $n$ -гексану – 0,5–3 год<sup>-1</sup>.

Кислотність синтезованих зразків вивчали методом термопрограмованої десорбції (ТПД) аміаку за методикою [19].

ТПД-спектр (рис. 1) зразка (Si/Al = 9,7) з вмістом мас. долей паладію 0,5 % є по суті двокомпонентним з явно вираженою високотемпературною (сильнокислотою) компонентою і дуже нагадує спектри зразків на основі морденітклинотилолітових порід [11, 12].

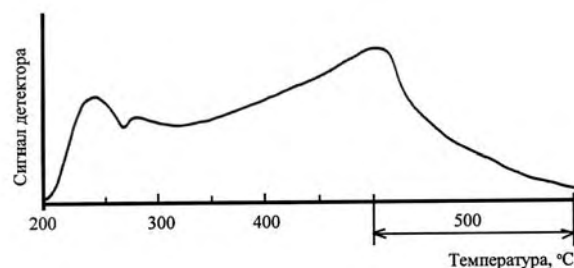


Рис. 1. Спектр ТПД аміаку зразка 0,5 % Pd/HM (Si/Al = 9,7)

На рис. 2 показано вплив величини Si/Al на результати ізомеризації  $n$ -пентану. Як бачимо, має місце досить явно виражений оптимум для Si/Al  $\approx 10$ , що є близьким до співвідношення Si/Al, відомого з літератури [20].

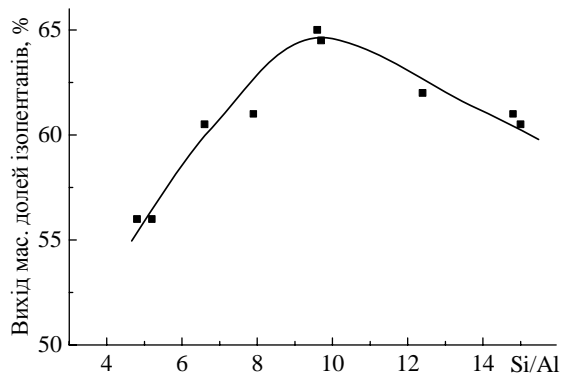


Рис. 2. Вихід ізопентанів на зразках 0,5 % Pd/HM залежно від величини Si/Al (300 °С;  $v = 1$  год<sup>-1</sup>)

Для зразка з величиною Si/Al = 9,7 встановлено, що найкращі результати ізомеризації спостерігаються при вмісті мас. долей паладію біля 0,5 %: зниження його вмісту до 0,3 % помітно погіршує показники реакції, тоді як підвищення до 0,7 % практично не поліпшує їх. Каталізатор з величиною Si/Al = 9,7 і вмістом мас. долей паладію 0,5 % ми розглядаємо як оптимальний за хімічним складом.

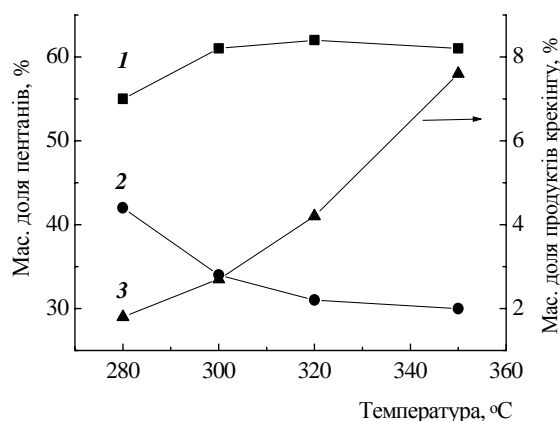
Вивчався вплив величини  $v$  подачі  $n$ -пентану на сумарний вміст ізопентанів ( $\Sigma i-C_5$ ) у випадку каталізатора оптимального співвідношення Si/Al. Нижче наведено залежність вмісту ізопентанів у ізомеризаті від величини  $v$  для каталізатора 0,5 % Pd/HM (Si/Al = 9,7) при 300 °С:

$v$ , год <sup>-1</sup>	$\Sigma i-C_5$
0,5	66,5
1,0	64,4
2,0	55,8
3,0	42,7

Для об'ємних швидкостей 0,5 і 1,0 год<sup>-1</sup> наближеність до рівноваги становить приблизно 80 %. Разом з тим різниця величин  $\Sigma i-C_5$  для даних значень  $v$  досягає 2,1 %. Зрозуміло, що, виходячи з абсолютної кількості

утворюваних ізопентанів, доцільніше працювати при  $v = 1 \text{ год}^{-1}$ .

Вплив температури на склад ізомеризату для оптимального катализатора при  $v = 1 \text{ год}^{-1}$  показано на рис. 3. Температурний оптимум припадає на діапазон 300–320 °С: при нижчих температурах мають місце низькі виходи ізопентанів через неповноту конверсії *n*-пентану, тоді як при більш високих температурах вони знижуються за рахунок посилення крекінгу.



**Рис. 3.** Залежність складу продуктів ізомеризації *n*-пентану від температури реакції для катализатора 0,5 % Pd/HM (Si/Al = 9,7): 1 – ізопентани, 2 – *n*-пентан, 3 – продукти крекінгу

У табл. 2 подано результати ізомеризації *n*-гексану з повною розгорткою складу ізомеризату. Показники ізомеризації помітно кращі, ніж у випадку *n*-пентану. Зокрема, для  $v = 0,5 \text{ год}^{-1}$  досягнуто практично рівноважної конверсії – на рівні 81 %. При  $v = 1 \text{ год}^{-1}$  і 300 °С цей показник становить біля 78 %, що на 1,0–1,5 % нижче за величини конверсії на найкращих катализаторах морденітклинотилолітової основи [14], але на 5–6 % перевершує конверсію на катализаторі синтетичної морденітової основи, приготованому за іншою методикою [16]. Протягом 300 год безперервної роботи катализатор знизив конвертуючу здатність лише на 1,41 % (табл. 2, досліди 2, 6).

Причину можливих розбіжностей показників ізомеризації на катализаторах однієї і тієї ж синтетичної основи, але різних способів приготування ми вбачаємо або в неповноті декатіонування натрійової форми морденіту у випадку її безпосереднього dealюмінувannya сірчаною кислотою, незважаючи на близькість величини Si/Al (9,5) [16] до оптимального значення цього показника (10), або у неоптимальності значення Si/Al (7,9) [16] у випадку dealюмінувannya попередньо декатіонованої форми морденіту.

Таким чином, кращі катализатори морденітклинотилолітової основи, модифіковані іонообмінним палладієм, за своїми характеристиками не поступаються катализаторам синтетичної морденітової основи. Водночас кожен тип катализаторів вимагає свого способу модифікування цеолітної основи для досягнення найвищих показників ізомеризації.

**Таблиця 2.** Показники ізомеризації *n*-гексану на паладійвмісному катализаторі оптимального складу

№ досліду	Т, °С	v, год <sup>-1</sup>	Година відбору проби	Склад продуктів конверсії, мас. доля, %											Σ <i>i</i> -C <sub>6</sub> , мас. доля, %	Σ <i>i</i> -C <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> , мас. доля, %	Конверсія <i>n</i> -C <sub>6</sub> , %
				<C <sub>4</sub>	<i>i</i> -C <sub>4</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub>	<i>i</i> -C <sub>5</sub>	<i>n</i> -C <sub>5</sub>	2,2-ДМБ	2-МП	3-МП	<i>n</i> -C <sub>6</sub>	>C <sub>6</sub>				
1	280	1	6-та	0,12	0,35	0,31	0,72	0,40	9,40	24,18	16,45	47,89	0,18	50,03	51,10	52,11	
2	300	1	6-та	0,45	1,83	0,51	2,77	0,12	14,16	35,14	22,50	22,25	0,27	71,80	76,40	77,75	
3	320	1	6-та	0,44	1,88	0,62	3,22	0,20	14,00	35,19	22,23	22,08	0,14	71,42	76,52	77,92	
4	300	0,5	4-та	0,60	2,12	0,72	3,98	0,28	14,83	35,22	22,95	19,21	0,09	73,00	79,10	80,79	
5	300	2	4-та	0,11	0,25	0,20	0,71	0,43	10,10	33,53	21,48	33,10	0,09	65,11	66,07	66,90	
6	300	1	300-та	0,28	1,56	0,79	2,24	0,45	13,90	38,27	18,66	23,66	0,19	70,83	74,63	76,34	

### Література

1. Бобонич Ф.М., Манза І.А., Патриляк К.І. и др., *Минерал. журн.*, 1995, **17** (4), 85.
2. Бобонич Ф.М., Патриляк К.І., Волошина Ю.Г. и др., *Теорет. и эксперим. химия*, 1997, **33** (6), 385.
3. Patrylak K.I., Bobonych F.M., Voloshyna Yu.G. et al., *Appl. Catal. A: General*, 1998, **174** (1), 187.

4. Патриляк К.І., Бобонич Ф.М., Левчук М.М. та ін., *Пат.*, 24297А Україна, опубл. 07.07.98.

5. Патриляк К.І., *Тези І наук.-техн. конф. "Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості"*, Львів, 1998, 16.

6. Патриляк К.І., *Вісн. Держ. ун-ту "Львівська політехніка"*, Сер. Хімія, технологія речовин та їх застосування, 1998, (342), 55.

7. Яковенко О.М., Бобонич Ф.М., Левчук М.М. та ін., *Тези II наук.-техн. конф. "Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості"*, Львів, 1999, 42.
8. Patrylak K.I., Bobonych F.M., Voloshyna Yu.G. et al., *Book of Abstracts of the 4th Eur. Congr. on Catalysis (EuropaCat-4)*, Rimini, Italy, 1999, 596.
9. Патриляк К.И., Бобонич Ф.М., Волошина Ю.Г. и др., *Журн. прикл. химии*, 1999, **72** (11), 1836.
10. Voloshyna Yu.G., Patrylak K.I., Bobonych F.M. et al., *Abstracts of Dutch-Ukrainian Int. Colloquium on Catalysis*, Kyiv, 2000, 86.
11. Патриляк К.И., Бобонич Ф.М., Патриляк Л.К. и др., *Катализ и нефтехимия*, 2000, (4), 10.
12. Яковенко О.М., Бобонич Ф.М., Волошина Ю.Г. та ін., *Вісн. Держ. ун-ту "Львівська політехніка", Сер. Хімія, технологія речовин та їх застосування*, 2000, (388), 176.
13. Patrylak K.I., Bobonych F.M., Voloshyna Yu.G. et al., *Abstracts of 5th Ukrainian-Polish Symp. "Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Application"*, Odessa, 2000, 147.
14. Patrylak K.I., Bobonych F.M., Voloshyna Yu.G. et al., *Catal. Today*, 2001, **65** (2-4), 129.
15. Егизаров Ю.Г., Савчиц М.Ф., Устиловская Э.Я., *Гетерогенно-каталитическая изомеризация углеводородов*, Минск, Наука и техника, 1989.
16. Бобонич Ф.М., Патриляк К.И., Левчук Н.Н. и др., *Катализ и нефтехимия*, 2001, (9/10), 98.
17. Шарло Г., *Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений*, Москва, Химия, 1969, Ч. 2.
18. Quik W.C.G., Cooling J.J., *Edrol und Kohle*, 1972, **25** (12), 706.
19. Patrylak L.K., *Adsorpt. Sci. and Technol.*, 1999, **17** (2), 115.
20. Миначев Х.М., Исаков Я.И., *Нефтехимия*, 1990, **30** (3), 291.

Надійшла до редакції 25 лютого 2002 р.

## Изомеризация *n*-пентана и *n*-гексана на катализаторах синтетической морденитовой основы

*Л.К. Патриляк, Р.В. Романюк, Н.Н. Левчук, И.А. Манза, И.Н. Цупрык*

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

Приготовлена серия катализаторов изомеризации *n*-парафинов на основе синтетического морденита. Оптимизированы химический состав образцов и условия реакции изомеризации. Показано, что эффективность катализаторов синтетической морденитовой основы заметно зависит от способа их приготовления. Тем не менее они не превосходят лучшие образцы природной морденитклиноптилолитовой основы.

## Linear pentane and hexane isomerization on the synthetic mordenite base catalysts

*L.K. Patrylak, R.V. Romanyuk, M.M. Levchuk, I.A. Manza, I.M. Tsupryk*

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

A series of linear paraffins isomerization catalysts of the synthetic mordenite base have been prepared. Chemical composition of the samples prepared as well as isomerization reaction conditions have been optimized. It has been shown that the efficiency of the synthetic mordenite base catalysts considerably depends upon the method of their preparation. Nevertheless they ranked under the best samples of natural mordenite-clinoptilolite base.