

УДК 678.67.08:544.478

ПІДВИЩЕННЯ КАТАЛІТИЧНОЇ АКТИВНОСТІ АКТИВОВАНОЇ БЕНТОНІТОВОЇ ГЛИНИ ШЛЯХОМ ОБРОБКИ ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАМОНІЙ БРОМІДОМ

Встановлено, що обробка активованої бентонітової глини цетилтриметиламоній бромідом дозволяє підвищити вихід продукту при використанні активованої глини як катализатора коолігомеризації. Позитивний ефект досягається за рахунок розшарування листового алюмосилікату, що призводить до збільшення кількості активних центрів, що беруть участь в процесі. Оптимальне співвідношення ПАВ/глина становить 0,1

Ключові слова: активована бентонітова глина, катализ, коолігомеризація, поверхнево-активна речовина, розмір частинок, ζ -потенціал

Установлено, что обработка активированной бентонитовой глины цетилтриметиламоний бромидом позволяет повысить выход продукта при использовании активированной глины в качестве катализатора коолигомеризации. Положительный эффект достигается за счет расслоения листового алюмосиликата, что приводит к увеличению количества активных центров, участвующих в процессе. Оптимальное соотношение ПАВ / глина составляет 0,1

Ключевые слова: активированная бентонитовая глина, катализ, коолигомеризация, поверхностно-активное вещество, размер частиц, ζ -потенциал

Т. О. Ворончак

Кандидат технічних наук, молодший науковий співробітник*

E-mail: voronchak.taras@gmail.com

І. Є. Никулишин

Кандидат технічних наук, доцент*

E-mail: nk_iren@ukr.net

З. Г. Піх

Доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри*

E-mail: pikh@polynet.lviv.ua

А. М. Рипка

Кандидат технічних наук, научний співробітник*

E-mail: rypka_ganna@ukr.net

З. Я. Гнатів

Аспірант*

E-mail: zorchuk@gmail.com

*Кафедра технології органічних продуктів

Національний університет «Львівська політехніка»

вул. С. Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013

1. Вступ

Глини широко зустрічаються в природі, а їхні висока питома площа поверхні, адсорбційні та іонообмінні властивості зумовили те, що протягом останніх десятиліть їх почали дедалі ширше використовувати в каталізі, в першу чергу, як тверді кислоти. Такі катализатори використовуються в процесах естерифікації та естерифікації, гідратації та дегідратації, полімеризації та ізомеризації та ін. [1, 2].

Монтморилоніт є найважливішим із глинистих мінералів, що використовуються в каталізі. Висока катіонообмінна ємність та хороша здатність до розбухання дозволяє приготувати різноманітні каталітично активні форми монтморилоніту (наприклад, монтморилоніт, що містить кислотні катіони H^+ , металокомплексні, фотокаталітично активні катіони та ін.) [1, 2]. Найчастіше монтморилоніти використовуються як кислотні катализатори типу Бренстеда, в яких здатними до обміну катіонами є або протони, або здатні до поляризації катіони (напр. Al^{3+} , Cr^{3+} чи Fe^{3+}). При обробці монтморилонітів сильними мінеральними

кислотами при жорстких умовах відбувається збільшення питомої площі поверхні та кількості кислотних центрів.

Монтморилоніт є основним компонентом більшості бентонітів (як правило 80–90 % мас.). Решта 10–20 % є сумішшю мінеральних домішок, що містить кварц, кристобаліт, польовий шпат та різні інші мінерали залежно від геологічного походження [2]. Бентоніти, що мають високий вміст монтморилоніту, є найпоширенішою формою, що видобувається у найбільших масштабах. Великі поклади бентонітів є також і в Україні (Дашуківське родовище – 104,7 млн. т) [3].

Наші дослідження пов'язані із процесами катіонної полімеризації. Зокрема, із синтезом коолігомерів (так званих нафтополімерних смол) із побічних продуктів етиленових виробництв – рідких продуктів піролізу вуглеводневої сировини. Такі коолігомери використовуються в лакофарбовій, гумово-технічній, паперовій, деревообробній промисловості, у виробництві клеїв, будівельних та композиційних матеріалів, друкарських фарб, дорожних покриттів та ін. [4, 5].

У попередніх дослідженнях було вивчено ряд алюмосилікатних матеріалів, в тому числі глин, як каталізаторів коолігомеризації мономерів фракції C_9 рідких продуктів піролізу дизельного палива. Встановлено, що бентонітова глина, активована кислотою, є оптимальним із досліджених каталізаторів [6, 7]. При каталізі алюмосилікатами коолігомеризація відбувається на поверхневих активних центрах типу Бренстеда [1, 6]. Центрами Бренстеда в даному випадку виступають в основному поверхневі гідроксильні групи [1, 7].

2. Аналіз літературних даних і постановка проблеми

У попередніх дослідженнях встановлено, що каталізатори із більшою доступною питомою площею поверхні дозволяють досягти вищих виходів коолігомеру [6]. Вища доступна площа поверхні каталізатора забезпечує вищі виходи, через більшу кількість активних центрів, що беруть участь в процесі [6–9].

Як і інші глини, активована бентонітова глина (АБГ) має шарувату структуру. Глини складаються із протяжних листів, які об'єднані в більші багатолістові агрегати (рис. 1, а) [1, 2]. Активні центри, розташовані на поверхні таких агрегатів, є легкодоступними і завжди беруть участь в процесі, тоді як центри, розташовані в міжшаровому просторі, часто є недоступними чи важкодоступними для реагентів в процесі реакції.

Щоб зробити доступними більшу кількість активних центрів каталізатора, потрібно розщепити багатолістові агрегати на окремі листи, чи принаймні частково розшарувати більші агрегати на менші (рис. 1, б).

Відомо, що для досягнення цієї мети можливим є використання поверхнево активних речовин (ПАР), які, проникаючи в міжшарові простір глини, послаблюють взаємодію між окремими листами агрегатів (рис. 1, а), що призводить до розшарування [9, 10], як схематично показано нижче (рис. 1, б).

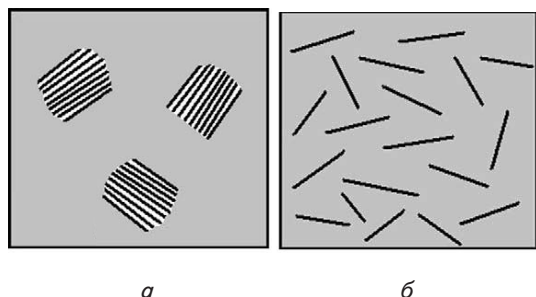


Рис. 1. Частилки глини: а – в природному; б – розшарованому стані

3. Ціль і завдання дослідження

Завдання даного дослідження – встановлення можливості підвищення ефективності АБГ як каталізатора синтезу коолігомерів із фракції C_9 за допомогою обробки каталізатора ПАР.

Для даної мети придатними є лише аніонні ПАР. Найпоширеніші аніонні ПАР – четвертинні солі амонію із довгим вуглеводневим ланцюгом. В наших

дослідженнях використано цетилтриметиламоній бромід (ЦТАБ).

4. Активована бентонітова глина, оброблена ПАР, як каталізатор коолігомеризації

4.1. Сировина та методики проведення експериментів

Приготування каталізатора – АБГ – здійснювали за наступною методикою. Необхідну кількість природної бентонітової глини змішували із 13 % мас. водним розчином сульфатної кислоти, взятим в кількості 60 % моногідрату ($H_2SO_4 \cdot H_2O$) від маси абсолютно сухої речовини глини і витримували при 100 °С протягом 6 год. при інтенсивному перемішуванні. Після завершення активації каталізатор відфільтровували під вакуумом, багатократно промивали дистильованою водою та сушили в сушильній шафі до постійної маси.

Обробку АБГ за допомогою ПАР здійснювали у водному розчині при інтенсивному перемішуванні протягом 6 год. при кімнатній температурі. Масове співвідношення (АБГ+ЦТАБ)/вода становило 1/5. Після завершення процесу каталізатор відфільтровували під вакуумом і багатократно промивали водою до нейтральної реакції промивних вод (розчин ЦТАБ має слабкокисло реакцію). Після промивання каталізатор висушували при 80 °С до сталої маси.

Для приготування каталізаторів (необробленої АБГ та АБГ після обробки ЦТАБ при різних співвідношеннях ЦТАБ/АБГ), визначали середній розмір частинок, а також електрокінетичний потенціал поверхні (ζ -потенціалу). Визначення проводили за допомогою приладу Zetasizer Nano ZS, виробництва фірми Malvern. Зразки готували у вигляді розведеної суспензії в дистильованій воді.

Щоб оцінити каталітичну активність приготованих каталізаторів їх використовували в процесі коолігомеризації суміші, що моделює склад фракції C_9 . Склад суміші наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Склад суміші, що моделює склад фракції C_9

Речовина	Вміст, % мас.
Ксилоли	42
Стирол	25
Дициклопентадієн	24
Вінілтолуоли	9

Коолігомеризацію ненасичених компонентів модельної суміші проводили в чотиригорлому термостатованому реакторі, обладнаному мішалкою, зворотнім холодильником та барботером інертного газу – аргону. В колбу-реактор звантажували потрібну кількість гетерогенного каталізатора та модельної суміші. Концентрація каталізатора становила 15 % мас. Реактор поміщали в термостат, нагрітий до температури реакції – 80 °С. Коолігомеризацію проводили при постійному інтенсивному перемішуванні в середовищі аргону впродовж 3 год. Після завершення коолігомеризації гетерогенний каталізатор відділяли від коолігомеризату шляхом вакуум-фільтрації. Виділення твердого коолігоме-

ру здійснювали шляхом послідовних атмосферної (тиск 0,11 МПа) та вакуумної (залишковий тиск 3–4 кПа) дистиляції. Дистиляцію проводили в атмосфері сухого та чистого аргону. Вихід обчислювали як відношення маси коолігомеру до маси модельної суміші, взятої для синтезу.

4. 2. Вплив кількості ПАР на характеристики каталізатора та вихід коолігомеру

Розміри частинок каталізатора до обробки, а також після обробки ЦТАБ при різних співвідношеннях ЦТАБ/АБГ, визначені методом динамічного розсіювання світла, наведено на рис. 2.

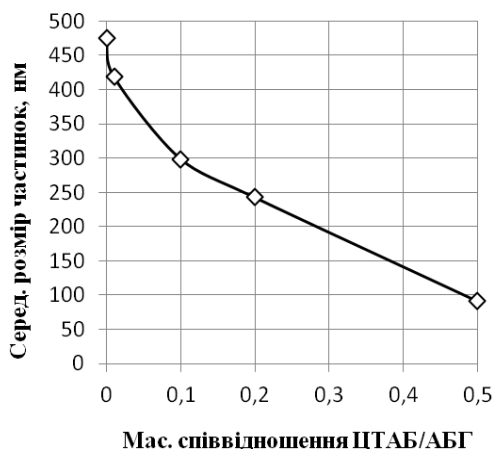


Рис. 2. Залежність середнього розміру частинок каталізатора від співвідношення ЦТАБ/АБГ при приготуванні каталізатора

Як видно з рис. 2, обробка каталізатора ЦТАБ дозволяє зменшити розмір частинок каталізатора. Отже, вдалося досягти бажаного результату. При цьому характер залежності близький до експоненційного: при мінімальній кількості ПАР розмір частинок знижується майже на 50 нм, а зі збільшенням співвідношення ЦТАБ/АБГ цей ефект поступово послаблюється.

Як ми і очікували, зменшення середнього розміру частинок каталізатора дозволяє збільшити вихід коолігомеру (рис. 3). При цьому зростання є доволі значним і при співвідношенні ЦТАБ/АБГ = 0,1 досягається майже двократно збільшення виходу (рис. 4).

Проте зростання виходу спостерігається лише до певної межі, після якої він різко падає, незважаючи на зниження розміру частинок (рис. 3). При співвідношенні ЦТАБ/АБГ більше 0,2 АБГ повністю втрачає каталітичну активність (рис. 4).

Таким чином, можна стверджувати, що обробка каталізатора ЦТАБ доцільна лише при масовому співвідношенні ЦТАБ/АБГ рівному 0,1.

Отримані залежності вказують на існування інших важливих чинників, що впливають на каталітичну активність АБГ.

В процесі обробки каталізатора ПАР, молекули останньої, очевидно, взаємодіють із активним центрами поверхні каталізатора за наступним механізмом (рис. 5):

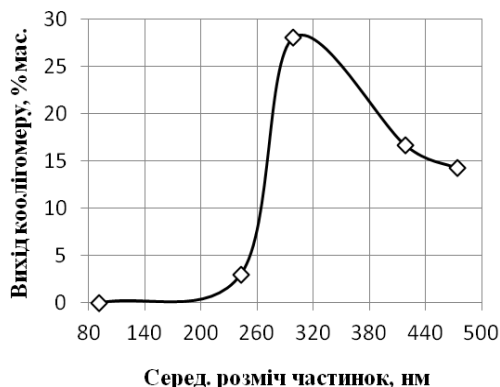


Рис. 3. Залежність виходу коолігомеру від середнього розміру частинок каталізатора (умови коолігомеризації: $C_K = 15\%$ мас., $T = 80^\circ\text{C}$, час = 3 год)

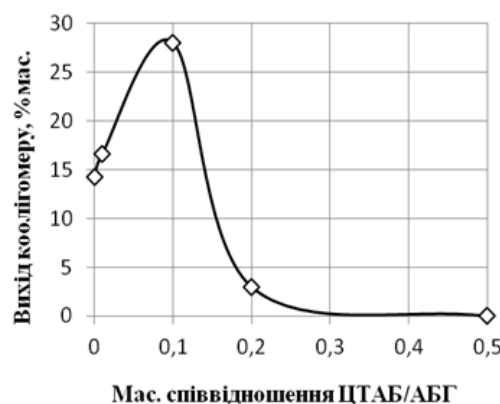


Рис. 4. Залежність виходу коолігомеру від співвідношення ЦТАБ/АБГ при приготуванні каталізатора (умови коолігомеризації: $C_K = 15\%$ мас., $T = 80^\circ\text{C}$, час = 3 год)

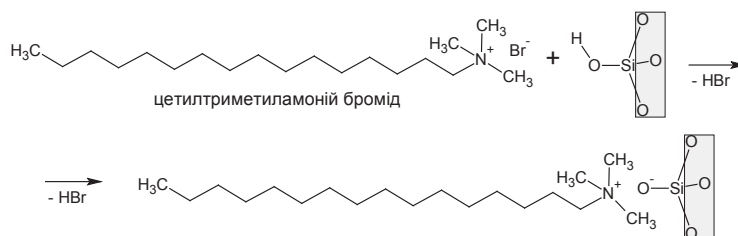


Рис. 5. Взаємодія ЦТАБ із поверхневими брестедівськими активними центрами каталізатора

З одного боку, це призводить до часткового розшарування агрегатів каталізатора, і забезпечує зменшення розмірів частинок. Проте, з іншого боку, активні центри каталізатора, до яких приєдналися молекули ЦТАБ, не можуть брати участь у процесі коолігомеризації. Тобто, обробка каталізатора ПАР призводить до дезактивації певної частки активних центрів.

Згідно із використовуваною методикою, після обробки ЦТАБ каталізатор багатократно ретельно промивали водою з метою усунення з поверхні каталізатора молекул ПАР. Однак, певна частина їх неминуче

залишається на поверхні АБГ, дезактивуючи активні центри, до яких вони прищеплені.

Стан поверхні часто характеризують значенням електрокінетичного потенціалу або ζ -потенціалу. Попередньо встановлено, для АБГ спостерігається пряма залежність між значенням концентрації активних центрів та ζ -потенціалу. Зокрема, для каталізатора не обробленого ЦТАБ, електрокінетичний потенціал становить $-38,7$ мкВ.

Як видно з рис. 6, ζ -потенціал каталізатора, обробленого ПАР при співвідношенні ЦТАБ/АБГ 0,01 та 0,1, практично не відрізняється від потенціалу АБГ, що не був оброблений ЦТАБ. При співвідношенні ЦТАБ/АБГ рівному 0,2 електрокінетичний потенціал дещо зростає. Дана залежність узгоджується із попередньо розглянутими результатами.

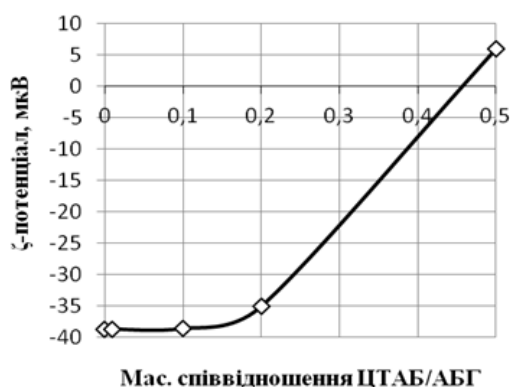


Рис. 6. Залежність електрокінетичного потенціалу поверхні каталізатора від співвідношення ЦТАБ/АБГ при його приготуванні

Як свідчать одержані дані щодо залежності виходу коолігомеру від величини ζ -потенціалу (рис. 7), вихід є тим вищим, чим нижчим (від'ємнішим) є величина ζ -потенціалу поверхні каталізатора.

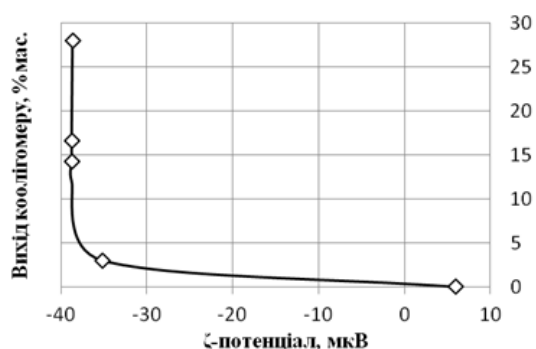


Рис. 7. Залежність виходу коолігомеру від значення електрокінетичного потенціалу поверхні каталізатора (умови коолігомеризації: $C_K = 15$ % мас., $T = 80$ °С, час = 3 год)

При цьому, в точках, що відповідають співвідношенню ЦТАБ/АБГ рівному 0; 0,01 та 0,1, відповідно, спостерігається різний вихід при практично однаковому ζ -потенціалі. Це вказує на те, що при використанні невеликих кількостей ПАР можна досягти часткового

розшарування частинок каталізатора, що призводить до збільшення кількості активних центрів, які беруть участь в процесі, тоді як концентрація активних центрів залишається при цьому практично незмінною.

5. Висновки

Встановлено, що обробка активованої бентонітової глини цетилтриметиламоній бромідом дозволяє зменшити середній розмір частинок внаслідок часткового розшарування листового алюмосилікату. Завдяки цьому збільшується доступна питома площа поверхні, а отже зростає кількість активних центрів, що можуть брати участь в хімічній реакції. Використання активованої бентонітової глини в процесі коолігомеризації суміші, що моделює склад фракції C_9 рідких продуктів піролізу дизельного палива, в необробленому стані та після обробки поверхнево-активною речовиною, показало, що обробка каталізатора ПАР дозволяє суттєво підвищити вихід коолігомеру.

Проте, позитивний ефект від такої обробки спостерігається лише при величині співвідношення ЦТАБ/АБГ меншому 0,2, а оптимальним співвідношенням можна вважати 0,1. При використанні занадто великої кількості ПАР вихід коолігомеру знижується всупереч збільшенню доступної питомої площі поверхні, і при співвідношенні ЦТАБ/АБГ $\geq 0,3$ стає рівним нулю. Причиною даного явища є дезактивація активних центрів каталізатора залишками ПАР, молекули якого здатні вступати в реакцію із вказаними центрами.

Дана методика може бути використана для підвищення каталітичної активності інших каталізаторів глинистої природи, що можуть використовуватись не лише в процесах коолігомеризації, а й в інших реакціях, де використовується кислотно-основний катализ.

Література

1. Varma, R. S. Clay and clay-supported reagents in organic synthesis [Text] / R.S. Varma // Tetrahedron. – 2002. – Vol. 58 (7). – P. 1235–1255.
2. Murray, H. H. Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays [Text] / H. H. Murray. – Oxford: Elsevier B.V., 2007. – 189 p.
3. Білецький, В. С. Мала гірнича енциклопедія [Текст] / В. С. Білецький – Донецьк: Донбас, 2004. – 640 с.
4. Думский, Ю. В. Химия и технология нефтеполимерных смол [Текст] / Ю. В. Думский, Б. И. Но, Г. М. Бутов – М.: Химия, 1999. – 312 с.
5. Mildenberg, R. Hydrocarbon Resins [Text] / R. Mildenberg, M. Zander, G. Collin. – Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1997. – 179 p.
6. Voronchak, T. Heterogeneous catalytic oligomerization of olefin-containing fractions of hydrocarbons pyrolysis liquid products as the reasonable way of their utilization [Text] / T. Voronchak, I. Nykulyshyn, W. Urbaniak, Z. Pikh, A. Rypka // Ars Separatoria Acta. – 2011. – No. 8. – P. 89-99.

7. Nykulyshyn, I. Heterogeneous oligomerization catalysts. Properties and efficiency [Text] / I. Nykulyshyn, T. Voronchak, Z. Pikh, A. Rypka // Cent. Eur. J. Chem. – 2012. – Vol. 10 (6). – P. 1830-1841.
8. Voronchak, T. Activated palygorskite and activated bentonite clay as the catalysts of petroleum resins production process [Text] / T. Voronchak, I. Nykulyshyn, Z. Pikh, A. Rypka // Chemistry & Chemical Technology. – 2012. – Vol. 6 (2). – P. 189-198.
9. Zare-Shahabaadi, A. Preparation and rheological characterization of asphalt binders reinforced with layered silicate nanoparticles [Text] / A. Zare-Shahabaadi, A. Shokuhfar, S. Ebrahimi-Nejad // Construction and Building Materials. – 2010. – Vol. 24 (7). – P. 1239-1244.
10. Zoorob, S. E. Investigating the Multiple Stress Creep Recovery bitumen characterization test [Text] / S. E. Zoorob, J. P. Castro-Gomes, L. A. Pereira Oliveira, J. O'Connell // Construction and Building Materials. – 2012. – Vol. 30. – P. 734-745.

Запропонована математична модель розрахунку коефіцієнту масовіддачі гетерогенно-каталітичного процесу деструкції вуглеводнів, яка включає такі входні параметри, як час контакту фаз, поверхнева концентрація каталітично активного компоненту на носії, початкова концентрація вуглеводнів в газовому струмі, що очищується. Експериментально підтверджена адекватність отриманої залежності, що дозволяє використовувати її для інтенсифікації масообмінних процесів в каталітичних нейтралізаторах різного типу та призначення

Ключові слова: масоперенос, масовіддача, каталіз, деструкція вуглеводнів, гетерогенно-каталітичний процес, очистка від газоподібних домішок

Предложена математическая модель расчета коэффициента массоотдачи гетерогенно-каталитического процесса деструкции углеводородов, включающая такие входные параметры, как время контакта фаз, поверхностная концентрация каталитически активного компонента на носителе, начальная концентрация углеводородов в очищаемом газовом потоке. Экспериментально подтверждена адекватность полученной зависимости, что позволяет использовать ее для интенсификации массообменных процессов в каталитических нейтрализаторах различного типа и назначения

Ключевые слова: масоперенос, массоотдача, катализ, деструкция углеводородов, гетерогенно-каталитический процесс, очистка от газообразных примесей

УДК 536.248.2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА МАССОТДАЧИ В ОФОРМЛЕНИИ ГЕТЕРОГЕННО- КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

А. В. Пономаренко
Ассистент*

E-mail: pomomarenko.anna@mail.ru

В. Е. Ведь

Доктор технических наук, профессор

E-mail: ved@kpi.kharkov.ua

*Кафедра “Интегрированные технологии, процессы и аппараты”

Национальный технический университета
“Харьковский политехнический институт”
ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, Украина, 61104

1. Введение

В настоящее время в различных отраслях промышленности каталитические методы очистки отходящих газов приобрели достаточно широкое применение, поскольку им присуща определенная универсальность и техническая доступность. Каталитические методы газоочистки позволяют конвертировать многокомпонентные газы с малыми начальными концентрациями вредных примесей, добиваться высоких степеней очистки, вести процесс непрерывно, избегать образования вторичных загрязнителей. Гетерогенно-каталитическое превращение газообразных примесей осуществляют преимущественно в реакторах, рабочие элементы которых представляют собой твердую поверхность с нанесенными каталитически активными центрами.

Процессы, протекающие в реакторах различных конструкций, необходимо интенсифицировать с целью достижения максимальной их энергоэффективности, что определяет актуальность проводимых исследований.

2. Литературный обзор и постановка проблемы

В мировой практике имеется достаточно большое количество работ, посвященных проблеме каталитической очистке газовых выбросов, связанных с решением таких частных задач, как совершенствование конструкций каталитических преобразователей [1–3], изучение их свойств [4, 5], разработка новых типов и составов катализаторов [6, 7], а также носителей каталитически активных центров [8, 9].