

საქართველოს პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და
ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

ნანა წეროძე

**საავტომობილო ბენზინების
მრავალფუნქციონალური დანამატების მიღება
და კვლევა**

ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატის სამეცნიერო
ხარისხის მოსაპოვებლად წარმოდგენილი

დ ი ს ე რ ტ ა ც ი ა

02. 00. 13 – ნავთობქიმია

სამეცნიერო ხელმძღვანელები:

ავთანდილ დოლიძე

ქიმიის მეცნიერებათა
დოქტორი, პროფესორი

თეიმურაზ უჩანეიშვილი

ტექნიკის მეცნიერებათა
კანდიდატი

თბილისი - 2006

ს ა რ ჩ ე ვ ი

შესავალი.

თავი 1. ლიტერატურის მიმოხილვა.

- 1.1 მაღალოქტანური ბენზინების მიღების მეთოდები.
- 1.2 მაღალოქტანური დანამატების მიღების მეთოდები.

თავი 2. მიღებული შედეგების განსჯა.

- 2.1. პარაფინული ნახშირწყალბადების და ბენზინის მსუბუქი ფრაქციის კატალიზური იზომერიზაცია მაღალსილიციუმშემცველ სინთეზურ და ბუნებრივ ცეოლითებზე.
- 2.2. სამგორი-სართიჭალის საბადოს ნავთობის პირდაპირ-ნახადი ბენზინის პენტან-ჰექსანის ფრაქციის კატალიზური იზომერიზაცია.
- 2.3. პენტან-ჰექსანის ფრაქციის იზომერიზაცია რკინის იონებით მოდიფიცირებულ ბუნებრივ ცეოლითებზე.
- 2.4. ქსილიდინების და გააბსოლუტურებული სპირტების საფუძველზე ანტიდეტონაციური კომპოზიციების მომზადება.

თავი 3. ექსპერიმენტული ნაწილი.

- 3.1. ექსპერიმენტული დანადგარის აღწერა და მიღებული შედეგების დამუშავება.

- 3.2. კვლევის ობიექტების დახასიათება.
- 3.3. კატალიზატორების მომზადება.
- 3.4. ანალიზის მეთოდები.
 - 3.4.1. კატალიზატორების აქტიური კომპონენტების ანალიზი.
 - 3.4.2. თხევადი კატალიზატორების ანალიზი.

დასკვნები.

ლიტერატურა.

შ ე ს ა ვ ა ლ ი

ქვეყნის ეკონომიკისათვის უმნიშვნელოვანესია სათბობ-ენერგეტიკული კომპლექსის განვითარების დონე და მისი შემადგენელი ნაწილის ნავთობგადამამუშავებელი და ნავთობქიმიური მრეწველობის მდგომარეობა. კრებსითი შეფასებით ნავთობის მსოფლიო მარაგი 2000 წლისათვის შეადგენდა დაახლოებით 141 მილიარდ ტონას. შედარებისათვის უნდა აღინიშნოს, რომ ნავთობის დამტკიცებული მარაგები შეადგენს რუსეთში 6.6, აშშ 3.0, საუდის არაბეთში 35.5, ერაყში 15.4, ირანში 13.3, კუვეიტში 13.0 და აბუ-დაბიაში 12 მილიარდ ტონას. აზერბაიჯანის მარაგი შეადგენს 0.161 მილიარდ ტონას. საქართველოს ნედლი ნავთობის რესურსი შეფასებულია 0.6 მილიარდ ტონად, ხოლო დამტკიცებული მარაგი 0.06 მილიარდი ტონა არ შეიძლება იყოს შესადარი ზემოთ აღნიშნულ ქვეყნების მარაგთან, თუმცა ჩვენი ქვეყნის დამოუკიდებელი განვითარებისათვის ეს მარაგიც საკმაოდ მნიშვნელოვანია.

საქართველოს ნავთობები ძირითადად პარაფინულ-ნაფტენური ბუნებისაა და მათგან პირდაპირი გამოხდით მიღებულ ბენზინურ ფრაქციას აქვს ოქტანობის რიცხვის დაბალი მაჩვენებელი. ასეთი ფრაქციიდან საავტომობილო საწვავის მიღება გართულებულია,

ვინაიდან მხოლოდ რიფორმინგ-პროცესები და მაღალოქტანური დანამატები ვერ უზრუნველყოფენ თანამედროვე სტანდარტების შესაბამისი საწვავების მიღებას. ძალზე ხშირად სხვა ქვეყნებშიც ნავთობების გადამუშავების ტექნოლოგიურ ციკლში აუცილებელი ხდება დამატებითი პროცესების შეტანა, რათა მოხდეს პირდაპირ-ნახადი ბენზინური ფრაქციის ოქტანობის ამაღლება. ბოლო წლებში განსაკუთრებით გაიზარდა მოთხოვნები საწვავების ეკოლოგიური მახასიათებლებისადმი. მსოფლიო პრაქტიკიდან ამოღებულია ისეთი ეფექტური დანამატები, როგორცაა ტეტრაეთილტყვია, მანგანუმის და რკინის კომპლექსური შენაერთები, შეზღუდულია ბენზოლის, ჯამური არომატიკის და გოგირდის შემცველობა. თანამედროვე მოთხოვნების დასაკმაყოფილებლად აუცილებელი ხდება არამეტალური ორგანული დანამატების შემუშავება, ასევე დამატებითი ტექნოლოგიური პროცესების ჩართვა, პირდაპირნახადი ბენზინის ოქტანური რიცხვის ასამაღლებლად. პირდაპირნახადი ბენზინური ფრაქციის ოქტანური რიცხვის ამაღლება შესაძლებელია იზომერიზაციის გზით (ნახშირწყალბადების ჩონჩხის იზომერიზაცია). იზომერიზაციის პროცესი გამოირჩევა შედარებით ნაკლებად რთული აპარატურული გაფორმებით. ცხადია, რომ დამატებითი ტექნოლოგიური პროცესის ჩართვა მთლიანობაში აძვირებს საბოლოო პროდუქტის თვითღირებულებას, მაგრამ ხარისხის ამაღლება ფარავს მატერიალურ და ფინანსურ დანახარჯებს. მეორეს მხრივ, საინტერესოა ნახშირწყალბადური დანამატების შემუშავება რესპუბლიკაში არსებული არაკონდიციური სამხედრო ნარჩენების

გამოყენებით, რაც ეკოლოგიურად ნაკლებად სახიფათო და შედარებით მცირე თვითღირებულების დანამატების მიღების შესაძლებლობას მოგვცემს. ამდენად, ნავთობური საწვავების მრავალფუნქციონალური დანამატების შემუშავება ადგილობრივი ნედლეულის საფუძველზე ხელს შეუწყობს ეკოლოგიურად ნაკლებად სახიფათო ეფექტური დანამატების მიღებას, რაც მეტად აქტუალური პრობლემაა.

სამუშაოს მიზანია საქართველოს ნავთობების პირდაპირნახადი ბენზინური ფრაქციების იზომერიზაციის პროცესის შემუშავება ეფექტური კატალიზატორების თანაობით, რომლებიც დამზადებული იქნება ადგილობრივი მინერალური ნედლეულის გამოყენებით.

რესპუბლიკაში დატოვებული არაკონდიციური თხევადი

რაკეტული საწვავის სათბობური კომპონენტიდან გამოყოფილი ქსილიდინების, მაღალოქტანური იზომერის – 2,4-დიმეთილანილინის

საფუძველზე შესაძლებელია მაღალოქტანური,

მრავალფუნქციონალური კომპოზიციების შემუშავება საწვავების ეკოლოგიური მახა-სიათებლების გასაუმჯობესებლად.

თავი I

1. ლიტერატურის მიმოხილვა

ლიტერატურის მიმოხილვა შედგება ორი ნაწილისაგან: მაღალოქტნური ბენზინების და მაღალოქტანური დანამატების მიღების მეთოდები.

1.1 მაღალოქტანური ბენზინების მიღების მეთოდები

ლიტერატურის მიმოხილვაში, რომელიც მიძღვნილია მაღალოქტანური ნავთობური საწვავების მიღების მეთოდებისადმი, პირველ-ყოვლისა განვიხილავთ თუ რა მოთხოვნებია მაღალოქტანური საწვავებისადმი, შემდეგ კი მოკლედ გადმოვცემთ სადღეისოდ არსებული ქიმიური პროცესების არსს, რომლებიც დაკავშირებულია მაღალოქტანური საწვავების მიღებასთან. სადღეისოდ ბენზინები წარმოადგენენ ძირითად საწვავს საავტომობილო ძრავებისათვის. საქართველოში ბენზინების მოხმარება არც თუ ისე დიდი ხნის წინ წელიწადში 850 ათას ტონას აღწევდა, ხოლო დიზელის საწვავისა 450 ათას ტონას. დიზელის საწვავის წილი ნელა, მაგრამ მაინც იზრდება. ბენზინი კვლავ რჩება ძირითად საწვავად და მისი წარმოება მთავარია ნავთობგადამამუშავებელი მრეწველობისათვის. ბენზინების

წარმოების განვითარება დაკავშირებულია მისი ძირითადი საექსპლუატაციო თვისების – დეტონაციური მდგრადობის (ოქტანური რიცხვის) გაზრდასთან. შიდაწვის ძრავების ტექნიკურ სრულ-ყოფასთან ერთად სულ უფრო იზრდება მოთხოვნა მაღალოქტანურ, ეკოლოგიურად უსაფრთხო ბენზინებზე, რის გამოც აუცილებელია ახალი პროცესების დანერგვა [1].

ბენზინის მაღალი საექსპლუატაციო თვისებები ოქტანურ რიცხვთან ერთად მნიშვნელოვნადაა განპირობებული ფრაქციული შედგენილობით და ამ ფრაქციების ანტიდეტონაციური თვისებებით. ადრე ბენზინების მაღალ ოქტანობას ძირითადად აღწევდნენ ანტიდეტონატორების დამატებით, ძირითადად ტეტრაეთილტყვიით და ტეტრამეთილტყვიით. ასევე გამოიყენებოდა სხვა მძიმე მეტალების კომპლექსები, მათ შორის რკინის და მანგანუმის. ტყვიაშემცველი ანტიდეტონატორების აკრძალვის შემდეგ დღის წესრიგში დადგა გარემოსთვის ნაკლებად სახიფათო ორგანული ანტიდეტონატორების შემუშავება. ასეთ პირობებში ძალზე მნიშვნელოვანია სწორედ მაღალოქტანური ნახშირწყალბადური კომპონენტების წარმოება, ასევე არაეთილირებული ბენზინების ოპტიმალური დეტონაციური მდგრადობისა და კომპონენტური შემადგენლობის დადგენა. მოკლედ განვიხილოთ ბენზინების ხარისხისადმი წარდგენილი მოთხოვნები და მათი მიღების გზები.

ხარისხის მოთხოვნები მაღალოქტანურ ბენზინებზე. ძრავის ნორმალური მუშაობისათვის დიდი მნიშვნელობა ენიჭება დეტონაციას. ზოგიერთ რეჟიმში მომუშავე ძრავაში გამოყენებულმა

ბენზინმა, რომლის ხარისხი მთლიანად არ აკმაყოფილებს მის მოთხოვნებს, შეიძლება წარმოშვას მუშა ნარევის დეტონაციური წვა [2]. ძრავაში დეტონაციის არსის ასახსნელად ყველაზე აღიარებულია პეროქსიდული თეორია ჯაჭვური მექანიზმით.

ძრავის წვის კამერაში, ნახშირწყალბადების ენერგიული დაჟანგვა და პეროქსიდული ნაერთების დაგროვება იწყება ტაქტის შეკუმშვის ბოლო ეტაპზე, რომელიც დაკავშირებულია ტემპერატურის მნიშვნელოვან ზრდასთან. დაჟანგვის პროცესის სიჩქარე იზრდება ნარევის აალების და ალის ფრონტის წარმოქმნისას. წვის კამერაში სამუშაო ნარევის წვის ტემპერატურა და წნევა მატულობს, რაც ხელს უწყობს დაჟანგვის შემდგომ ინტენსიფიკაციას სამუშაო ნარევის დაუმწვარ ნაწილში. დაუმწვარი სათბობის ბოლო ულუფის მაღალ ტემპერატურაზე დაჟანგვა მიმდინარეობს შედარებით დიდ-ხანს, იმ შემთხვევაში როდესაც ძრავაში გამოიყენება ისეთი ბენზინი, რომლის შემადგენლობაში შემავალი ნახშირწყალბადები დაჟან-გვისას არ იძლევიან დიდი რაოდენობით პეროქსიდულ ნაერთებს, ნარევის ბოლო ულუფაში პეროქსიდების კონცენტრაცია არ აღწევს კრიტიკულ ზღვარს და წვა მიმდინარეობს ნორმალურად, დეტონაციის გარეშე. პეროქსიდების კრიტიკული კონცენტრაციის გადაჭარბების შემთხვევაში მუშა ნარევის სწრაფი აფეთქება და თვითაალება ხდება, რის შედეგადაც წარმოიქმნება წვის დეტონაციური ტალღა. დეტონაციური წვა იწვევს ძრავის გადახურებას, იმავდროულად ადგილი აქვს დგუმებიანი

ცილინდრის ცვეთას და ასევე მნიშვნელოვნად იზრდება გამომუშავებული გაზების გამონაბოლქვი.

ნახშირწყალბადების დეტონაციური მდგრადობა. რაც უფრო ძნელად იჟანგება ორთქლის ფაზაში ბენზინში არსებული ნახშირწყალბადები, მით უფრო ნელა გროვდება პეროქსიდი და უფრო ძნელად ხდება დეტონაცია. ბენზინის ამ მნიშვნელოვანმა საექსპლუატაციო თვისებამ მიიღო სახელწოდება დეტონაციური მდგრადობა.

ბენზინში შემავალი ნახშირწყალბადები განსხვავდებიან დეტონაციური მდგრადობით. დაბალი დეტონაციური მდგრადობით ხასიათდებიან ნორმალური პარაფინული ნახშირწყალბადები. ნახშირბადის ატომების რიცხვის ზრდასთან ერთად ნ. პარაფინული ნახშირწყალბადების დეტონაციური მდგრადობა უარესდება. ნორმალურიდან იზომერულ სტრუქტურაზე გადასვლას თან ახლავს პარაფინული ნახშირწყალბადების ანტიდეტონაციური თვისებების გაუმჯობესება. აქაც მოლეკულაში ნახშირბადის ატომების რიცხვის ზრდასთან ერთად დეტონაციური მდგრადობა მცირდება. მოლეკულის განშტოების ხარისხის ზრდა, მეთილის ჯგუფის სიმეტრიული განლაგება და მისი მიახლოება მოლეკულის ცენტრთან ხელს უწყობს იზოპარაფინული ნახშირწყალბადების დეტონაციური მდგრადობის ზრდას.

ოლეფინური ნახშირწყალბადები ხასიათდებიან შედარებით მაღალი ანტიდეტონაციური თვისებებით, ვიდრე ნ. პარაფინული ნახშირწყალბადები ნახშირბადის ატომების იგივე რიცხვით.

ოლეფინების დეტონაციური მდგრადობა იზრდება ჯაჭვის სიგრძის შემცირებასთან და განშტოების ხარისხის ზრდასთან ერთად. მაღალი დეტონაციური მდგრადობით ხასიათდებიან ოლეფინები, რომელთაც ორმაგი ბმა ნახშირწყალბადის ჯაჭვის ცენტრთან უფრო ახლოს აქვთ.

დეტონაციური მდგრადობა ნაფტენური ნახშირწყალბადებისა უფრო მაღალია, ვიდრე ნ. პარაფინული ნახშირწყალბადებისა, მაგრამ უფრო დაბალია, ვიდრე მოლეკულაში იგივე ნახშირბადის ატომების რიცხვის მქონე არომატული ნახშირწყალბადებთან შედარებით. ნაფტენური ნახშირწყალბადის წყალბადის ერთი ატომის მეთილის ჯგუფით ჩანაცვლება ზრდის მის ანტიდეტონაციურ თვისებებს, ხოლო მეორე მეთილის ჯგუფი ამცირებს..

არომატული ნახშირწყალბადები ხასიათდებიან ყველაზე მაღალი დეტონაციური მდგრადობით.

ოქტანური რიცხვი. ბენზინების დეტონაციური მდგრადობის საზომს წარმოადგენს მათი ოქტანობის რიცხვი. ოქტანური რიცხვი რიცხობრივად ტოლია იზოოქტანის პროცენტული შემცველობისა ნ. გეპტანთან ეტალონურ ნარევეში, რომელიც დეტონაციური მდგრადობის მიხედვით სტანდარტულ ერთცილინდრიან ძრავის პირობებში ექვივალენტურია საკვლევ ბენზინთან.

ეტალონურ ნახშირწყალბადებად მიღებულია იზოოქტანი (2,2,4ტრიმეთილპენტანი) და ნ. გეპტანი. იზოოქტანის დეტონაციური მდგრადობა პირობითად მიღებულია 100 ერთეულის ტოლად, გეპტანის დეტონაციური მდგრადობა 0-ის ტოლად. ბენზინების

დეტონაციური მდგრადობის შეფასება ხდება დანადგარში, სადაც ძირითადი ელემენტია სტანდარტული ერთცილინდრიანი კარბიურატორიული ძრავა შეკუმშვის ცვლადი ხარისხით. გაზომვის არსს წარმოადგენს ეტალონური ნახშირწყალბადების ნარევის შერჩევა, რომელიც მოცემული შეკუმშვის ხარისხის დროს იმავე დეტონაციური ინტენსივობით იწვება, როგორც საკვლევი ბენზინი. როდესაც ბენზინის ოქტანობის რიცხვი 100 ერთეულზე მეტია, მაშინ გამოიყენება ბენზინი იზოოქტანით, რომელსაც დამატებული აქვს ანტიდეტონაციური დანამატი. ჩვეულებრივ ამ დანადგარებზე ოქტანური რიცხვის გაზომვები ტარდება ორ რეჟიმში: ძრავის ლილვის ბრუნვისას 900 ბრ/წთ. სიხშირით ხისტ რეჟიმში (მოტორული მეთოდი) და რბილ რეჟიმში ძრავის ლილვის ბრუნვის სიხშირის – 600 ბრ/წთ დროს (კვლევითი მეთოდი). ამ უკანასკნელი მეთოდით ხასიათდება ტრანსპორტის მოძრაობა ქალაქის ქუჩებში. თუმცა ბოლო ხანებში განვითარებულ ქვეყნებში გამოიყენება ოქტანური რიცხვის არა ორი მახასიათებელი, არამედ ერთი ე. წ. ოქტანური ინდექსი, რომელიც წარმოადგენს მოტორული და კვლევითი მეთოდებით მიღებული სიდიდეების საშუალო არითმეტიკულს. კვლევითი მეთოდებით მიღებული ოქტანური რიცხვი ჩვეულებრივ რამდენადმე მაღალია ვიდრე მოტორული მეთოდით განსაზღვრული ოქტანური რიცხვი, ამ ორ სიდიდეს შორის განსხვავებას ემახიან მგრძნობიარობას და იგი დამოკიდებულია ბენზინის ქიმიურ შედგენილობაზე. ყველაზე მეტი მგრძნობიარობა ახასიათებთ უჯერ ნახშირწყალბადებს, შედარებით

ნაკლები არომატულებს და ნაფტენებს, ყველაზე ნაკლები მგრძობიარობა აქვთ პარაფინულ ნახშირწყალბადებს.

რასაკვირველია ლაბორატორიულ პირობებში ჩატარებული ოქტანური რიცხვის შეფასება ფარდობითი ხასიათისაა და მთლიანად არ ემთხვევა ბენზინების ფაქტიურ დეტონაციურ მდგრადობას ძრავებში ექსპლუატაციის პირობებში [3]. უკანასკნელ წლებში შექმნილია ბენზინების დეტონაციური მდგრადობის შეფასების მოტორის გარეშე მეთოდები, რომლებიც ძირითადად დამოკიდებულია ბენზინების ქიმიურ შემადგენლობაში არსებული ნახშირწყალბადების ანტიდეტონაციური მდგრადობის გათვლაზე. ამ მხრივ გამოიყენება ქრომატოგრაფიის, დენის გატარების, წინააღმდეგობის პოტენციალის გამოყენებით და სხვა პრინციპების საფუძველზე შექმნილი ხელსაწყოები [4].

უნდა აღინიშნოს, რომ თანამედროვე ბენზინებს ძალიან მაღალ მოთხოვნებს უყენებენ, როგორც დეტონაციურ მდგრადობაზე, ასევე ფრაქციულ შედგენილობაზე, აორთქლებაზე, გაშვების თვისებებზე, ორთქლის საცობების წარმოქმნაზე და სხვა თვისებებზე, თუმცა არ შეიძლება დავივიწყოთ ასევე ძრავის გაცვეთის საკითხები, ქიმიური სტაბილურობა, ნამწვის წარმოქმნისადმი მიდრეკილება, კოროზიული აგრესიულობა, დაბალტემპერატურული თვისებები, გაჭუჭყიანება და სხვა [5-11] რასაკვირველია ჩამოთვლილი თვისებები განაპირობებენ ბენზინების ექსპლუატაციურ მახასიათებლებს, ამ მახასიათებლებს ალიმტირებს საერთაშორისო სტანდარტის ნორმები. მსოფლიოში სადღეისოდ მიმდინარეობს ბენზინების სტანდარტების

ჰარმონიზაციის პროცესები და საექსპლუატაციო მახასიათებლებთან ერთად სულ უფრო მეტი ყურადღება ექცევა ეკოლოგიურ მახასიათებლებს. ეს უკანასკნელი დღითიდღე უფრო მკაცრი ხდება. თითქმის მთელ მსოფლიოშია აკრძალული ტეტრაეთილტყვიისა და სხვა მძიმე მეტალების შემცველი კომპლექსური ანტიდეტონაციური დანამატების გამოყენება. მეტალშემცველი ანტიდეტონატორების შესაცვლელად საჭირო გახდა მსოფლიოს წამყვანი ქვეყნების ნავთობგადამამუშავებელ ქარხნებში ტექნოლოგიური კონფიგურაციების შეცვლა, რასაც ათეული წლები და ათეული მილიარდი დოლარი დასჭირდა. ამჟამად ანტიდეტონაციურ დანამატებად ძირითადად გამოიყენებიან ორგანული ნაერთები (არომატული ამინები, ჟანგბად შემცველი ნაერთები, სპირტები, ეთერები, სხვა). სულ უფრო მეტი ყურადღება ექცევა ოქტანური რიცხვის ამაღლებას ალტერნატიული მეთოდებით. მსოფლიო სტანდარტების მიერ ბენზოლის რაოდენობის შეზღუდვამ 25-დან 1%-მდე აუცილებელი გახდა განსხვავებული ტექნოლოგიური მეთოდების გამოყენება. ასევე შეიზღუდა ჯამური არომატიკის წილი 45-დან 25%-მდე. გამკაცრდა მოთხოვნები გოგირდის, ფისის, აქტიური ჟანგბადის შემცველობაზე. ყოველივე ზემოაღნიშნულიდან გამომდინარე აუცილებელი ხდება მეტი ყურადღება დაეთმოს ისეთი მაღალოქტანური დანამატების შექმნას, რომლებიც არ შეიცავენ სახიფათო ნივთიერებებს: ბენზოლს, მაღალმოლეკულურ არომატიკას, მძიმე მეტალების შემცველ დანამატებს და სხვა ადამიანის ჯანმრთელობისათვის სახიფათო ნივთიერებებს. ერთ-ერთ ასეთ გზას

წარმოადგენს იზომერიზატების გამოყენება და ნახშირწყალბადური დანამატების შექმნა. ბოლო წლებში განვითარებულ ქვეყნებში არსებულ სპეციფიკაციებში ბენზინის საერთო მოცულობაში ასეთი ორგანული დანამატების წილი გაიზარდა 5-დან 25%-მდე.

დღის წესრიგში დადგა ბენზინის სასაქონლო პროდუქციაში პირდაპირნახადი ფრაქციის შემცირება გადამუშავებული ფრაქციებისა და დანამატების ხარჯზე.

ეს საკითხები გადაწყვეტილია ნავთობგადამამუშავებელ ქარხნებში სხვადასხვა კომპონენტების კომპაუნდირებით (შერევით). როგორც წესი თანამედროვე მაღალოქტანური სასაქონლო ბენზინების მიღება ხდება კომპაუნდირების მეთოდით.

სასაქონლო მაღალოქტანური ბენზინების დამზადება. კომპაუნდირება (შერევა) წარმოადგენს სასაქონლო ბენზინების დამზადების რაციონალურ მეთოდს ვინაიდან შესაძლებლობას იძლევა მთლიანად გამოყენებულ იქნას სხვადასხვა მახასიათებლების ბენზინური ფრაქციები და მიღებულ იქნას პროდუქცია, რომელიც პასუხობს ძრავის მოთხოვნებს ყველა მახასიათებელზე. კომპაუნდირება წარმოადგენს ბენზინის დამზადების დამამთავრებელ პროცესს და ამიტომ იგი განაპირობებს სასაქონლო პროდუქტის ხარისხს და შესაბამისობას სტანდარტებთან [12].

მაღალოქტანური სასაქონლო ბენზინების დამზადება ცალკეულ ნავთობგადამამუშავებელ დანადგარებზე, როგორც წესი შეუძლებელია, ამიტომ თანამედროვე მაღალოქტანური ბენზინების

დამზადება შესაძლებელია სხვადასხვა ბენზინური კომპონენტების და აუცილებელი დანამატების შერევით (კომპაუნდირებით).

სასაქონლო ბენზინის რეცეპტურა რასაკვირველია ეფუძნება წარმოებაში არსებულ კომპონენტების მახასიათებლებს და მიღებულ შეკვეთას. აუცილებელი ხდება მოინახოს ყველაზე მეტად გამართლებული სასაქონლო ბენზინის შემადგენლობა. ჩვეულებრივ ეს პროცესი დიდ ქარხნებში ხდება ელექტრონული გამომთვლელი მანქანების მეშვეობით, რადგან ამ შემთხვევაში შესაძლებელია გამოყენებულ იქნას ფაქტორების დიდი რაოდენობა. ამასთან ერთად ასეთ გამოთვლებს ახლავს ზოგიერთი სირთულეები, კერძოდ, ნავთობი და მისი ფრაქციები, როგორც ნახშირწყალბადების ხსნარები, მნიშვნელოვნად არიან გადახრილი იდეალური ხსნარებისაგან. ისეთი თვისებები, როგორიცაა დეტონაციური მდგრადობა, აორთქლებადობა, არ არიან ადიტიური (კომპონენტების თვისებების შეჯამებით მიღებული სიდიდე). ეს გადახრა საშუალო არითმეტიკული სიდიდიდან, დაკავშირებულია სხვადასხვა კომპონენტების კომპაუნდირების დროს ნახშირწყალბადებისა და არანახშირწყალბადური მინარევების მოლეკულათაშორის ურთიერთობებთან. კომპაუნდირების პრაქტიკაში აღნიშნულია, რომ, რაც უფრო მეტად განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან შესარევი კომპონენტები, მით უფრო მეტად არის გადახრები იდეალური ხსნარების თვისებებისაგან. სადღეისოდ მაღალოქტანური ბენზინების რეცეპტურების შემუშავება ძირითადად დაყრდნობილია პრაქტიკულ გამოცდილებაზე და ამიტომ კომპაუნდირების დროს გამოიყენება

რეცეპტურის გაანგარიშების ემპირიული მეთოდები. კომპაუნდირების დროს მოლეკულათაშორისი ურთიერთქმედების არსებობაზე მიუთითებს შესარევი კომპონენტების საერთო მოცულობის ცვლილება. ორი შესარევი კომპონენტის ჯამური მოცულობა შეიძლება იყოს მეტი ან ნაკლები აღებული კომპონენტების მოცულობების ჯამისა. უფრო ხშირად ნარევის მოცულობა ნაკლებია საწყისი კომპონენტების მოცულობების ჯამზე.

სასაქონლო მაღალოქტანური ბენზინების რეცეპტურის შემუშავების დროს ხელმძღვანელობენ პირველ ყოვლისა ორი მნიშვნელოვანი მახასიათებლით: დეტონაციური მდგრადობითა და აორთქლებადობით. საჭირო დეტონაციური მდგრადობისა და აორთქლების მიღწევა ერთმანეთთან მჭიდროდ დაკავშირებულია [13]. საავტომობილო ბენზინების სტანდარტიზაცია და ხარისხის ატესტაცია ყოფილი საბჭოთა კავშირის არსებობის პერიოდში დამყარებული იყო სახელმწიფო სტანდარტების სისტემაზე. მოქმედებდა ასევე რესპუბლიკური სტანდარტები, დარგობრივი სტანდარტები, საწარმოო სტანდარტები და ტექნიკური პირობები. თითოეული ეს სტანდარტები თავისი დონის მიხედვით მტკიცდებოდა სხვადასხვა ორგანოებში. რასაკვირველია სტანდარტიზაციის დროს ძალზე მნიშვნელოვანია ძირითადი მახასიათებლების შეფასების მეთოდების როლი. ეს მეთოდებიც სტანდარტიზირებულია და სერტიფიკაცია მიღებული პროდუქტისა ხდება მხოლოდ სტანდარტული, აღიარებული ანალიზის მეთოდებით. ამ დროს ხდება საავტომობილო ბენზინების

კვალიფიციური ანალიზის კომპლექსის გამოყენება, რომელიც ითვალისწინებს შემდეგ მახასიათებლებს: სიმკვრივე, მექანიკური მინარევების შემცველობა, შეფერილობა, ქიმიური სტაბილურობა, ფიზიკური სტაბილურობა, კოროზიული აქტივობა, ფაქტიური დეტონაციური მდგრადობა, მიდრეკილება საცობების წარმოქმნისადმი. ამ მახასიათებლების გარდა თანამედროვე სტანდარტებში რეგლამენტირებულია ეკოლოგიური მახასიათებლები: მძიმე მეტალების, ბენზოლის, ჯამური არომატიკის, გოგირდის, ფისების, ჟანგბადშემცველი დანამატების და სხვა მონაცემები. უნდა აღინიშნოს, რომ ეკოლოგიური მახასიათებლების რაოდენობა და შემცველობა ძალზე სწრაფად იცვლება, ვინაიდან ეკოლოგიური სახიფათობის მოთხოვნების გამკაცრებასთან ერთად შემოდის სულ ახალი შეზღუდვები. სადღეისოდ მძიმე მეტალების შემდეგ ყველაზე სახიფათოდ მიჩნეულია ბენზოლის შემცველობა, შეწონილი მყარი ნაწილაკების შემცველობა გამონაბოლქვში, აზოტისა და გოგირდის ოქსიდები და სხვა რაც ხელს უწყობს ქალაქებში “სმოგის” წარმოქმნას. ყველაფერი ეს ძალზე მოქმედებს ადამიანის ჯანმრთელობაზე, განსაკუთრებით სასუნთქ ორგანოებზე, იწვევს ნეგატიურ გავლენას ბავშვების ნერვულ სისტემაზე და გონებრივ შესაძლებლობებზე. ასევე ხდება ხელისშეწყობა სიმსივნური პროცესებისადმი და სხვა. ამიტომ თანამედროვე მსოფლიო პრაქტიკაში მიღებული ნორმების დაცვა აუცილებელი ხდება ნებისმიერი რეგიონისათვის. სადისერტაციო სამუშაო მთლიანად

შეესაბამება საავტომობილო ბენზინის შემადგენლობისადმი წაყენებულ თანამედროვე ეკოლოგიურ მოთხოვნებს.

1.2 მალალოქტანური დანამატების მიღების მეთოდები

თანამედროვე მალალოქტანური და ეკოლოგიურად ნაკლებად სახიფათო საავტომობილო ბენზინები მიიღებიან სხვადასხვა ბენზინური ფრაქციების შერევით, ასევე ფართოდ გამოიყენება მრავალფუნქციონალური დანამატები, რომლებიც გარკვეულწილად აპრობებენ ბენზინების საექსპლუატაციო და ეკოლოგიურ მახასიათებლებს. თანამედროვე განვითარებულ ქვეყნებში სულ უფრო იზრდება ბენზინების გამაკეთილშობილებელი დანამატების წილი, რომელიც ზოგ შემთხვევაში ბენზინების მოცულობის 25%-ს აღწევს. მსოფლიოში არ არის დაყოფა დანამატის წილის მიხედვით, მხოლოდ რუსეთში მიღებულია 5%-მდე დანამატისათვის დასახელება მისართი (присадки), ხოლო 5%-ზე მეტი წილის შემთხვევაში გამოიყენება დასახელება დანამატი (добавки). ვინაიდან, მსოფლიოს სხვა ქვეყნებში შემცველობის წილის მიუხედავად, გამოიყენება ტერმინი დანამატი, უკეთესი იქნება თუ საქართველოშიც იგივე ტერმინოლოგიით ვისარგებლებთ. დისერტაციაში გამოყენებული იქნება დასახელება დანამატი. დანამატები მრავალგვარია და ისინი სხვადასხვანაირად კლასიფიცირდებიან. შესაძლებელია ცალკე

გამოვყოთ ისეთი დანამატები, რომლებიც აუმჯობესებენ სათბობის ენერგეტიკულ თვისებებს და ძრავაში მათი დაწვის პროცესებს. ასეთებია ანტიდეტონატორები, ნამწვის საწინააღმდეგო, კვამლსაწინააღმდეგო, წვის მარეგულირებელი და სხვა დანამატები. მეორე ნაწილი დანამატებისა ხელს უწყობენ საწვავის საწყისი თვისებების შენარჩუნებას შენახვისა და ექსპლუატაციის პირობებში. ასეთებია ანტიოქსიდანტები, მეტალების დეზაქტივატორები, დისპერგირებადი (სათბობიდან ნარჩენების გამოყოფის საწინააღმდეგო) დანამატები. ასევე არის დანამატები, რომლებიც ხელს უწყობენ ნამწვი ნარჩენების გამოტანას ძრავიდან ე. წ. გამრეცხი დანამატები და დეპრესორული დანამატები, რომლებიც არეგულირებენ ბენზინების დაბალტემპერატურულ თვისებებს. გამოიყენება ასევე მარკირების დანამატები და სხვა.

მრავალი წლის განმავლობაში ძრავის საწვავების ერთადერთ დანამატებად გამოიყენებოდა მხოლოდ ანტიდეტონატორები. სადღეისოდაც მათი წარმოების მოცულობა რამოდენიმეჯერ აღემატება სხვა დანამატების წარმოებას. ჩვენს მიერ განხილული იქნება მხოლოდ სამრეწველო დანიშნულების დანამატები.

ანტიდეტონაციური დანამატები. პირველი ანტიდეტონატორი – იოდი აღმოჩენილი იყო ჯერ კიდევ 1916 წელს [14].

ძალზე ბევრ გამოკვლევულ ნაერთებს შორის განსაკუთრებული ანტიდეტონაციური ეფექტი აღმოაჩნდა ტეტრაეთილტყვიას. ბენზინი ტეტრაეთილტყვიის დანამატით პირველად გაიყიდა 1923 წელს ოჰაიოს შტატის დეიტონის ბენზინგასამართ სადგურზე. 1953

წლამდე აშშ-ში და სხვა ქვეყნებშიც სამრეწველო მასშტაბით სხვა ანტიდეტონატორები არ გამოიყენებოდა. ტეტრაეთილტყვიის უნიკალური ანტიდეტონაციური თვისებები გამოიყენებოდა ძალიან დიდი ხნის, თითქმის 80 წლის განმავლობაში. სანამ არ მოხდა მისი გამოყენების აკრძალვა მსოფლიოს განვითარებულ ქვეყნებში, ვინაიდან მის გამოყენებას თან სდევს გარემოსა და ადამიანის ჯანმრთელობისადმი მიყენებული მნიშვნელოვანი ზიანი. ტეტრაეთილტყვია ალბათ ყველაზე უფრო ეფექტურია დღემდე გამოცდილ ანტიდეტონატორებს შორის. შედარებისათვის შეიძლება ითქვას, რომ ტეტრაეთილტყვია თავისი ეფექტურობით თითქმის ასჯერ აღემატება იმ ორგანული დანამატების აქტივობას, რომლებიც არ შეიცავენ მეტალებს. უნდა აღინიშნოს, რომ ტეტრაეთილტყვიის ანტიდეტონაციურ ეფექტურობაზე დიდ ზეგავლენას ახდენს ნავთობში არსებული გოგირდორგანული ნაერთები, განსაკუთრებით მერკაპტანები. ლითონშემცველ ანტიდეტონატორებს შორის ყველაზე ეკონომიური რკინის პენტაკარბონილია, რკინის პენტაკარბონილის 50%-იანი ხსნარი ნავთში, სახელწოდებით “მოტილ” რამოდენიმე წლის განმავლობაში სამრეწველო მასშტაბით გამოიყენებოდა გერმანიაში. მაგრამ ტეტრაეთილტყვიასთან შედარებით რკინის პენტაკარბონილს აღმოაჩნდა ბევრი ნეგატიური თვისება. ყველაზე მთავარია ის, რომ მკვეთრად იზრდებოდა ცვეთა, ვინაიდან ძრავაში წარმოიქმნებოდა რკინის ოქსიდი, რომელსაც აბრაზიული თვისებები აქვს. შეფერხებებს იწვევდა ასევე სანთლების იზოლატორებზე Fe_2O_4 -ის გამოლექვით წარმოქმნილი მოკლე ჩართვა. გარდა ამისა

რკინის პენტაკარბონილი ბენზინში სწრაფად იშლებოდა სინათლის ზეგავლენით. გარდა ტეტრაეთილტყვიისა ერთადერთ სამრეწველო ანტიდეტონატორს წარმოადგენდა ქსილიდინების ნარევი, რომელიც აღინიშნებოდა CS სიმბოლოთი (კუმოლის შემცველი). მეორე მსოფლიო ომის დროს ეს ნარევი გამოიყენებოდა ინგლისში [15].

სადღეისოდ ტყვიის შემცველობა ბენზინში არ უნდა აღემატებოდეს 0,005გ/ლ, რაც შესაძლებელია მხოლოდ ტექნოლოგიური დაბინძურების შემთხვევაში და არა დანამატებად გამოყენების დროს. ფაქტიურად ასეთი შეზღუდვა კრძალავს დანამატად ტეტრაეთილტყვიის გამოყენებას, მსოფლიო ლიტერატურაში ძალზე ბევრი მონაცემია ტეტრაეთილტყვიის გამოყენების შესახებ. მაგრამ მისი აკრძალვის გამო წარმოდგენილ ნაშრომში ამ მასალის განხილვას აზრი ეკარგება. გარდამავალ ლითონთა ნაერთების შემცველი დანამატებიდან აღსანიშნავია 1958 წელს შექმნილი მანგანუმორგანული ანტიდეტონატორი, ეს იყო მანგანუმის მეთილციკლოპენტადიენილტრიკარბონილი (AK-33X), რომლის სამრეწველო წარმოება დაიწყო 1959 წლიდან. ეს ნივთიერებაც თავისი ეფექტურობით შეიძლება შეედაროს ტეტრაეთილტყვიას, მაგრამ წარმოებასთან დაკავშირებული სირთულეების და მაღალი ფასის გამო მან ვერ მოიპოვა ფართო გამოყენება. ამდენად, საავტომობილო ბენზინების წარმოებაში მისი მოხმარება შეზღუდულია. ბოლო წლებში საერთოდ მეტალშემცველი დანამატების გამოყენება ძალზე შეზღუდულია, ხოლო მთელ რიგ ქვეყნებში კი აკრძალულია.

ორგანული ნაერთებიდან ანტიდეტონაციურ დანამატებად ძირითადად გამოიყენება არომატული ამინები, ვინაიდან ბენზოლისა და სხვა არომატული ნაერთების შემცველობა ბენზინში ეკოლოგიური მოთხოვნების გამკაცრების გამო სულ უფრო მეტად იზღუდება.

ამჟამად, ორგანული დანამატების სახით ძირითადად გამოიყენება ანილინის ნაწარმები. დიდი ხნის განმავლობაში ანილინი წარმოადგენდა ეტალონს საწვავის ანტიდეტონაციური სტაბილურობის შესაფასებლად ე. წ. “ანილინის” ექვივალენტი. აღსანიშნავია, რომ ბენზინის დანამატად გამოიყენება ჰპოვა არა ანილინმა, არამედ მისმა ნაწარმებმა, რომელთა შორის ყველაზე მეტად აღსანიშნავია მონომეთილანილინი, იგი სადღეისოდ ეფექტურად გამოიყენება სხვადასხვა ანტიდეტონაციურ კომპოზიციებში.

ანტიდეტონაციური დანამატის სახით გამოიყენება აგრეთვე სხვადასხვა იზომერიზატები, რომლებიც წარმოადგენენ ნ. პარაფინული ნახშირწყალბადების ჩონჩხის იზომერიზაციის პროდუქტს. იზომერიზაციის პროცესის ნავთობის ბენზინურ ფრაქციაზე ჩატარების შემთხვევაში შესაძლებელია საწყისი ბენზინური ფრაქციის ოქტანური რიცხვის ამაღლება 10 ერთეულამდე, რაც ძალზე მნიშვნელოვანია პარაფინულ-ნაფტენური ბუნების ნავთობების გადამუშავებისათვის.

ანტიდეტონაციური თვისებების გაუმჯობესების, წვის რეგულირებისა და ოქტანობის სტაბილიზაციისათვის სულ უფრო მეტად გამოიყენება ჟანგბადშემცველი დანამატები.

ერთერთ ფართოდ გავრცელებულ ჟანგბადშემცველ დანამატს წარმოადგენს მეთილმესამეულიბუტილის ეთერი, რომელიც ამჟამად ფართოდ გამოიყენება ევროპაში. მეთილმესამეულიბუტილის ეთერს ჩვეულებრივ იღებენ მეთანოლისა და საქარხნო ბუტან-ბუტილენის ფრაქციის გადამუშავებით. კატალიზატორად გამოიყენება იონმიმოცვლითი ფისი. პროცესი საკმაოდ ეფექტური და მომგებიანია, მისი გამოყენებით შესაძლებელია არა მარტო ოქტანური რიცხვის ამაღლება, არამედ გამონაბოლქვი აირების ეკოლოგიურად უკეთესი მახასიათებლების მიღწევა. ასეთი სახის დანამატების წილი ბენზინში შედარებით მაღალია და შეადგენს: 10-15%.

ჟანგბადშემცველი დანამატების ჯგუფს მიეკუთვნება მეთილის და ეთილის სპირტებიც, რომელთა გაუწყლოებით მიიღება ეკოლოგიურად უსაფრთხო დანამატები ბენზინებისათვის. ზოგიერთ ქვეყანაში, სადაც ეთილის სპირტის წარმოება იაფია (ბრაზილია–შაქრის ლერწამიდან და აშშ - სიმინდიდან) შესაძლებელია ბენზინში ასეთი დანამატების შემცველობის გაზრდა 30%-მდე, რაც ხელს უწყობს ბენზინის ეფექტურ და ეკოლოგიურად უსაფრთხო გამოყენებას. სხვადასხვა კომპოზიციებში გამოიყენება ასევე უფრო მაღალი რიგის C_3 - C_6 სპირტები, რომლებიც გაუწყლოების შემდეგ წარმოადგენენ ეფექტურ დანამატებს ბენზინის

გაკეთილშობილებისათვის. ამდენად ორგანული ნაერთების: არომატული ამინების, სპირტებისა და იზომერული ეთერებისაგან შესაძლებელია შეიქმნას ეფექტური სინერგისტული კომპოზიციები, რომლებიც რასაკვირველია ტექნიკური ეფექტურობით ჩამოუვარდებიან ტეტრაეთილტყვიას, მაგრამ ეკოლოგიურად ნაკლები სახიფათოობითა და ოპტიმალური ანტიდეტონაციური თვისებებით შესაძლებელია გამოყენებულ იქნენ თანამედროვე ბენზინების დასამზადებლად.

ანტიოქსიდანტები. ასეთი დანამატები განკუთვნილია საწვავის ნახშირწყალბადების დაჟანგვის პროცესების დასამუხრუჭებლად. ისინი საწვავში ემატება ძალზე მცირე რაოდენობით პროცენტის მეთადამდე და უზრუნველყოფენ შენახვის დროს საწყისი თვისებების შენარჩუნებას. ასეთი დანამატების გამოყენება განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია საქართველოს პირობებში, ვინაიდან მზიანი დღეების შედარებით დიდი რაოდენობა ზრდის საწვავის ნახშირწყალბადების დაჟანგვის ალბათობას.

ბენზინის ანტიოქსიდანტები მათი მოქმედების საბოლოო შედეგის მიხედვით შეიძლება დაიყოს სხვადასხვა ჯგუფებად, ესენია ნივთიერებები, რომლებიც ხელს უშლიან ფისის წარმოქმნას (ფენოლები), ეწინააღმდეგებიან დაჟანგვას (ამინები), ინჰიბიტორები შერეული ფუნქციებით (ამინოფენოლები). შესაძლებელია სხვა კლასიფიკაციის შექმნაც. მაგ. ანტიოქსიდანტები, რომლებიც მოქმედებენ ჟანგვითი პროცესის დასაწყისში, ჟანგვითი პროცესის განვითარების პერიოდში და ჟანგვითი პროცესის განვითარების

შემდეგ. უნდა აღინიშნოს, რომ სხვადასხვა ჯგუფი ანტიოქსიდანტებს შესაძლებელია ჰქონდეთ სინერგეტიკული ეფექტი. სინერგეტიკულ წყვილებად შეიძლება იმუშაონ თავისუფალი რადიკალების აქცეპტორებმა (ამინი, ფენოლი) და პეროქსიდებთან მორეაგირე ნაერთებმა (მაგალითად გოგირდშემცველი ნაერთები). პირველი ტიპის ანტიოქსიდანტის წყვილს გამოყავს თავისუფალი რადიკალები დაჟანგვის ჯაჭვური რეაქციიდან, ხოლო მეორე ტიპის ანტიოქსიდანტი ეხმარება პირველს ჰიდროპეროქსიდების კონცენტრაციის შემცირებაში. სინერგეტიკული ეფექტი შეიძლება ჰქონდეთ სხვა ტიპის ანტიოქსიდანტებსაც.

ცნობილი ანტიოქსიდანტების (ამინები, ფენოლები, ეკრანირებული ფენოლები) ეფექტურობა პროპორციულად იზრდება საწვავში მათი კონცენტრაციის გაზრდასთან ერთად, თუმცა ზოგ შემთხვევაში არის გარკვეული კონცენტრაციული საზღვარი, რის შემდეგაც დამატება არ არის ეფექტური.

მიუხედავად იმისა, რომ უკასკნელ წლებში მნიშვნელოვნად შეიცვალა საავტომობილო ბენზინის შემადგენელი კომპონენტები, ის მაინც ერთ-ერთ ყველაზე არასტაბილურ საწვავს წარმოადგენს. სადღეისოდ მოხმარებული საავტომობილო ბენზინები წარმოების ადგილისგან დამოკიდებულებით მკვეთრად განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან შედგენილობით და თვისებებით [16].

ზოგიერთ ბენზინებში წარმოდგენილი არის უჯერი ნახშირწყალბადები. თითქმის ყველგან არის გოგირდორგანული ნაერთები, ამიტომ აუცილებელი ხდება მათი საიმედო

სტაბილიზაცია ანტიოქსიდანტებით, რათა შემცირებული იქნას ფისებისა და ნამწვის წარმოქმნა ძრავის სისტემებში [17-18]. ფისები ძირითადად წარმოიქმნებიან უჯერი ნახშირწყალბადების ჟანგვითი პოლიმერიზაციისა და მათი შემდგომი გარდაქმნების შედეგად, ამიტომ ფისის წარმოქმნა მეტი ინტენსივობით ხდება ისეთ ბენზინებში, რომლებიც მდიდარია უჯერი ნახშირწყალბადებით. ფისის წარმოქმნის ინჰიბირება ბენზინებში უკეთესია ჩატარდეს ფენოლური ანტიოქსიდანტებით, ვიდრე ამინურით [19]. ამინოფენოლებს შორისული მდგომარეობა უკავიათ. უნდა აღინიშნოს, რომ ისეთ ტეტრაეთილტყვიან ბენზინებში, სადაც მიმდინარეობს ტეტრაეთილტყვის ჟანგვითი დაშლა ტყვის ნალექების წარმოქმნით, ფისწარმოქმნა უფრო ინტენსიურად მიმდინარეობს.

ზემოთაღნიშნულიდან გამომდინარე შექმნილია სხვადასხვა ტიპის ანტიოქსიდანტები. შედარებით, ყველაზე ეფექტურია 2,6-დი-მესამეული-ბუთილ-4-მეთილფენოლი, რომელიც მიიღება შემდეგნაირად. ფენოლის იზობუთილენით (ორთო მდგომარეობაში) ალკილირებით ალუმოორგანულ კატალიზატორზე წარმოიქმნება 2,6-დი-მესამეული-ბუთილფენოლი. ეს უკანასკნელი მანიხის რეაქციით გარდაიქმნება 2,6-დი-მესამეული-ბუთილ-4-დიმეთილამინომეთილფენოლში, რომელიც შემდგომ იშლება 2,3-დი-მესამეული-ბუთილ-4-მეთილფენოლად სუფთა პროდუქტს იღებენ მისი გადაკრისტალეზით მეთანოლიდან. გადაკრისტალეზის ხსნარში რჩება ნაწილობრივ 2,6-დი-მესამეული-ბუთილ-4-მეთილფენოლი, 2,6-დი-მესამეული-ბუთილ-4-

დიმეთილ-ამინომეთილფენოლი და სხვა ეკრანირებული ფენოლების ნარევი, რომლებიც ასევე გამოიყენება სხვა ტიპის ანტიოქსიდანტების მისაღებად. ჩვეულებრივ 2,6-დი-მესამეული-ბუთილ-4-მეთილფენოლი გამოიყენება სხვადასხვა დასახელებით კონცენტრაციით 0,1%-მდე. გარდა ეკრანირებული ფენოლებისა გამოიყენება გარკვეული სახეობის ქვანახშირის ნახევრად დაკოქსვის შედეგად წარმოქმნილი მონო და დიფენოლების ნარევი. ანტიოქსიდანტად გამოიყენება აგრეთვე ფოთლოვანი ხეების ნედლეულის მშრალი გამოხდის (300° - 400° C) ნარჩენი ფისის ფრაქციები, რომელიც წარმოადგენს მონო და დიფენოლების ასევე მათი მეთილის ეთერების ნარევს. ასეთი მცენარეული ნედლეულიდან და ქვანახშირიდან გამოყოფილი ანტიოქსიდანტები ამჟამად მოძველებულად ითვლება.

საზღვარგარეთ ანტიოქსიდანტებად გამოიყენება 2,6-დი-მესამეული-ბუთილ-4-მეთილფენოლი (იონოლი) და ასევე დიდი რაოდენობა სხვადასხვა დანამატებისა, რომლებიც შეიცავენ ეკრანირებული ფენოლების ნარევს. მათი გასაყიდი ნომენკლატურა ასობით დასახელებას შეიცავს. გარდა ფენოლური ანტიოქსიდანტებისა რიგ ქვეყნებში ბენზინს უმატებენ N,N-დიალკილ-პარა-ფენილენდიამინებს, როგორც ცალკე ასევე ეკრანირებულ ფენოლებთან სინერგიულ კომპოზიციებში. ფირმა "Ethyl Corp." ამზადებს Hitec-4733 და სხვა დასახელების ანტიოქსიდანტებს. საინტერესოა 2,6-დი-მესამეული-ბუთილფენოლების საფუძველზე დამზადებული ანტიოქსიდანტებიც. საზღვარგარეთ ანტიოქსიდანტებს შორის მნიშვნელოვანი ადგილი უკავია ამინის ტიპის დამატს: N,N-დიალკილ-პარა-

ფენოლენდიამინები, რომლებიც მზადდება გამხსნელებით ან მის გარეშე.

უნდა აღინიშნოს, რომ ანტიოქსიდანტები ეფექტურად ზრდიან ინდუქციის პერიოდს, მაგრამ განსხვავებულად მოქმედებენ ბენზინში ნალექ- და ფისწარმოქმნაზე. ეს უკანასკნელი პროცესები დაკავშირებულია არა მარტო დაჟანგვასთან, არამედ პოლიმერიზაციის, პოლიკონდენსაციის, ეთერიფიკაციისა და სხვა გარდაქმნებთან. პოლიატომურ ფენოლებზე დამზადებული ანტიოქსიდანტები, ეკრანირებულ ფენოლებთან შედარებით, ამცირებენ ნალექ- და ფისწარმოქმნას. ანტიოქსიდანტების გამოყენება აუცილებელია საავტომობილო ბენზინის ხარისხის შესანარჩუნებლად შენახვისა და ტრანსპორტირების დროს, ასევე ექსპლუატაციის პერიოდში.

ბენზინებში მეტალების დეზაქტივატორების მოხმარება შედარებით შეზღუდულია და ფაქტიურად გამოიყენება მხოლოდ ცალკეულ შემთხვევებში.

უფრო ხშირად გამოიყენება გამრეცხი, ბოლწარმოქმნის საწინააღმდეგო, დეპრესორული ანტისტატიკური და სხვა დანამატები. განვიხილავთ რამოდენიმე მათგანს.

გამრეცხი დანამატებიდან ძირითადად გამოიყენება კარბონული მჟავების ამიდები და პოლიალკილენამინები. ეს დანამატები შესაძლებლობას იძლევიან გასუფთავდეს ნამწვავისაგან და სხვა-დასხვა დანამატებისაგან კარბიურატორი და ასევე ძრავაში საწვავის შემფრქვევი მფრქვევანები. ამიტომ ასეთი დანამატების

რეგულარულად გამოყენება ხელს უწყობს ძრავის სისუფთავეს და ამით ახანგრძლივებენ მის მუშაობას.

უნდა აღინიშნოს, რომ საქართველოსთვის დიდი მნიშვნელობა აქვს დეპრესორულ დანამატებსაც, ვინაიდან საქართველოს ნავთობები მაღალპარაფინულია და ზამთარში დაბალ ტემპერატურაზე ხდება მათი გამოყინვა. დეპრესორულ დანამატებად გამოიყენებიან ძირითადად დაბალმოლეკულური პოლიმერები და პოლიმერული წარმოების ნარჩენები. რასაკვირველია დიდი მნიშვნელობა აქვს აქ გამხსნელებსაც, რომელიც განაპირობებს პრეპარატის ტოქსიკურობასა და ხანძარუსაფრთხოებას. დეპრესორული დანამატების მოქმედება უფრო ეფექტურია, როდესაც ის შეჰყავთ საწვავში თავიდანვე პარაფინების კრისტალების წარმოქმნამდე.

ანტისტატიკური დანამატები ძირითადად წარმოადგენენ მონო და დიალკილსალიცილის მჟავის ქრომის მარილებს, რომელსაც უმატებენ სტაბილიზატორებს. მათი გამოყენებაც შედარებით შეზღუდულია. ყოველ შემთხვევაში დანამატების შერჩევის დროს დიდი მნიშვნელობა ენიჭება არა მარტო ტექნიკურ ეფექტურობას, არამედ ასევე ეკოლოგიურ მახასიათებლებს.

მაღალოქტანური (ანტიდეტონაციური) დანამატები. როგორც ლიტერატურის მიმოხილვიდან ჩანს საავტომობილო ბენზინებისთვის ყველაზე მნიშვნელოვანია ანტიდეტონაციური დანამატები, რომელიც ხელს უწყობს ბენზინის ოქტანური რიცხვის ამაღლებას და აქვს ოქტანმასტაბილიზირებელი დანიშნულება. აქედან გამომდინარე

წარმოდგენილი სადისერტაციო ნაშრომი ეხება ანტიდეტონაციურ დანამატების მიღებას საქართველოში არსებული ნედლეულის გათვალისწინებით.

საქართველოს ნავთობები მაღალპარაფინულია და პირდაპირნახადი ბენზინური ფრაქცია შეიცავს ნ. პარაფინების მნიშვნელოვან რაოდენობას, ამიტომ ოქტანური რიცხვის ამაღლების ერთ-ერთი მეთოდი შეიძლება იყოს ასეთი პირდაპირნახადი ბენზინისა და მისი ვიწრო ფრაქციების კატალიზური იზომერიზაცია მაღალოქტანური იზომერიზატის მიღების მიზნით. ამიტომ ქვემოთ შევვხებით ნ. ალკანების ჩონჩხის იზომერიზაციის პროცესებს.

ნახშირწყალბადების კატალიზური იზომერიზაცია. ტერმინი “იზომერია” შემოტანილია ორგანულ ქიმიაში 1830 წელს ბერცელიუსის მიერ. ბერცელიუსსა და მის თანამედროვეების კვლევებმა აჩვენა, რომ ერთი და იგივე ფორმულა შეიძლება იყოს გამართლებული სხვადასხვა ნივთიერებებისათვის. ეს მოვლენა პირველად ახსნა ა. ბუტლეროვმა 1861 წელს მის მიერ შექმნილი ქიმიური აგებულების თეორიის საფუძველზე [20].

სამეცნიერო ლიტერატურაში გამოჰყოფენ ნახშირწყალბადების იზომერიზაციის შემდეგ სახეობებს:

1. ნახშირბადის ჩონჩხის იზომერიზაცია;
2. რგოლურ-ჯაჭვური იზომერიზაცია, რომელიც წარმოადგენს ნახშირბადის ჩონჩხის იზომერიზაციის კერძო შემთხვევას, როდესაც წარმოიქმნება ციკლური სტრუქტურა.;

3. ორმაგი ან სამმაგი ბმის მიგრაცია;
4. გეომეტრიული ან ცის-ტრანს იზომერიზაცია;
5. არომატული ბირთვების იზომერიზაცია. (მაგ. ანტრაცენისა ფენანტრენში).

რასაკვირველია, ასეთი კლასიფიკაცია არ განასხვავებს კონფორმაციულ მდგომარეობებს და სამართლიანია მხოლოდ ფიზიკურად დასაყოფი სტრუქტურებისათვის. თითოეული სახეობის იზომერიზაციისათვის შესაძლებელია შემდგომი დეტალიზაცია, ასე მაგ. ჩვენთვის საინტერესო ნახშირბადის ჩონჩხის იზომერიზაციაში შეიძლება გამოვყოთ მონო და დი ჩანაცვლებულების, ალკილური ჩამნაცვლებლების ჯაჭვში მიგრაცია და სხვა რეაქციები. ძირითადად ჩვენ განვიხილავთ პარაფინებისა და ნაფტენების იზომერიზაციის საკითხებს, რაც უშუალოდ ეხება სადისერტაციო თემის შინაარსს, მითუმეტეს რომ სამრეწველო მნიშვნელობა აქვს C_4-C_{20} ნ.პარაფინების ჩონჩხის იზომერიზაციას და აგრეთვე 5 და 6 წევრიანი ნაფტენების ურთიერთ გადასვლას. ამ რეაქციებს მიეძღვნება ჩვენი ძირითადი ყურადღება.

რასაკვირველია, იზომერიზაციის ქიმიური პროცესის შესწავლისათვის აუცილებელია თერმოდინამიკური გაანგარიშების შესრულება, ასევე საჭიროა იზომერიზაციის რეაქციის კინეტიკური პარამეტრების გათვლა. რამდენადაც აღნიშნული საკითხები საკმაოდ დეტალურად არის წარმოდგენილი მთელ რიგ მონოგრაფიებში. ამიტომ მიზანშეწონილად არ ჩავთვალეთ მისი განმეორება. ჩვენი ძირითადი ყურადღება მიეძღვნება იმ კატალიზატორებს და

იზომერიზაციის პირობების შესწავლას, რომლებიც საჭიროა ეფექტური პროცესის შესაქმნელად.

ნახშირწყალბადების იზომერიზაციის პროცესის მიმართ კატალიზურ აქტივობას ამჟღავნებს ძალზე დიდი რაოდენობა ნივთიერებებისა და ისინი შეიძლება დავაჯგუფოდ შემდეგნაირად:

1. ფუძე თვისებების კატალიზატორები. (ჰიდროოქსიდები, ამიდები, ამინები, ჰიდრიდები);
2. წყალბადმჟავები (გოგირდმჟავა, ფტორსულფონისმჟავა, ფტორწყალბადმჟავა);
3. ზემჟავები.;
4. ალუმინის მჟაური “ჰალოგენიდები”;
5. მყარი ოქსიდები და სულფიდები;
6. მეტალები დაფენილი სარჩულებზე.

უნდა აღინიშნოს, რომ ფუძე თვისების კატალიზატორები ააქტივირებენ მხოლოდ ოლეფინების იზომერიზაციას და აღწერილია სამუშაოში [21]. დანარჩენი ოთხი ჯგუფი კატალიზატორებისა შეიძლება განვიხილოთ მეტნაკლები დეტალიზაციით.

წყალბადმჟავები. ასეთი მჟავების კატალიზატორებად გამოყენების განსაკუთრებულობა გამოიხატება იმაში, რომ არ არის საჭირო პრომოტორები, მათი თანაობისას შესაძლებელია სხვადასხვა რეაქციების დაჩქარება.

თხევადი კატალიზატორებით იზომერიზაცია საჭიროებს ზომიერ ტემპერატურას, რათა არ მოხდეს თანამდე რეაქციების

დაჩქარება. უნდა აღინიშნოს, რომ კატალიზური თვისებები იზომერიზაციის რეაქციაში აღმოაჩნდათ მხოლოდ ძლიერ მჟავებს.

ბოლო წლებში ნაჩვენებია, რომ ნ. პარაფინების ჩონჩხის იზომერიზაცია შესაძლებელია ჩატარდეს დაბალ ტემპერატურაზე ზემჟავების (უფრო ძლიერი ვიდრე 100%-იანი H_2SO_4). მონაწილეობით. ამასთან დაკავშირებით მიმდინარეობდა ამგვარი ზემჟავების გამუდმებული კვლევა. ზემჟავები მიიღება ზოგიერთი ძლიერი მჟავის ურთიერთშერევით ან ძლიერ მჟავაზე მასში ხსნადი აირადი SO_3 ან HF-ის მიმატებით [22].

ნაჩვენებია, რომ დაბალი რიგის პარაფინების ჩონჩხის იზომერიზაცია შეიძლება განხორციელდეს 50%-მდე თუ კატალიზატორად გამოყენებული იქნება ზემჟავა, რომელიც მიღებულია HF-ის და Sb-ის შერევით. რეაქციას ატარებენ წნევის ქვეშ. აღმოჩნდა, რომ ასეთ პირობებში ძირითად რეაქციას თან სდევს მთელი რიგი მეორადი გარდაქმნები. ნახშირწყალბადების იზომერიზაცია ზემჟავების დახმარებით ჩვეულებრივ ტარდება სტატიკურ პირობებში და თერმოსტატირებულ უჟანგავი ფოლადისაგან დამზადებულ ავტოკლავებში. გამოიცადა ძალიან ბევრი სხვადასხვა ზემჟავური ნარევებისა. ყველაზე მეტად ზემჟავები საინტერესოა ნ. პარაფინების იზომერიზაციისათვის, თუმცა ამ რეაქციას აპარატული გაფორმება და ტექნოლოგიური პარამეტრები შედარებით რთულია.

ალუმინის ჰალოგენიდების საფუძველზე დამზადებული კატალიზატორები. უნდა აღინიშნოს, რომ ყველაზე მაღალი

კატალიზური აქტივობა იზომერიზაციის რეაქციებში აღმოაჩნდათ ალუმინის ჰალოგენიდებს თუმცა გამოცდილი იყო ბევრი სხვა მეტალთა ჰალოგენიდები. ალუმინის ჰალოგენიდების კატალიზური თვისებები ჯერ კიდევ 1847 წელს გუსტავსონმა აღნიშნა. ალუმინის ქლორიდების და ბრომიდების მოქმედება საკმაოდ დეტალურადაა შესწავლილი.

იზომერიზაციის პროცესებზე ზეგავლენას ახდენს ძალიან ბევრი ფაქტორები, მაგრამ ზოგიერთი დასკვნა შეიძლება საკმაო ალბათობით იქნას გამოტანილი. უნდა აღინიშნოს, რომ სუფთა $AlCl_3$ და $AlBr_3$ იზომერიზაციას ნაკლებად ააქტივირებენ, მაგრამ თუ მათ დაემატება ჰალოგენწყალბადი ან ალკილჰალოგენიდი, მაშინ რეაქცია სწრაფად მიმდინარეობს. აღმოჩნდა, რომ ასეთი დანამატები აუცილებელია იზომერიზაციის რეაქციის პრომოტირებისათვის. ალუმინის ჰალოგენიდების თანაობისას იზომერიზაციის რეაქციაზე დიდ ზეგავლენას ახდენს ნესტისა და ჟანგბადის არსებობა, თუმცა მათი პრომოტირების უნარი მჟღავნდება გარკვეულ კონცენტრაციამდე. ნაჩვენებია, რომ პრომოტირების უნარი მნიშვნელოვანია მხოლოდ წყლისა და ჟანგბადის მცირე რაოდენობით შემცველობისას, ხოლო ჟანგბადის მნიშვნელოვანი დამატება არასასურველია. რეაქციის მსვლელობაზე დიდი ზეგავლენა აქვს წყალბადის კატალიზატორის რაოდენობისა და შემადგენლობის გავლენას. აღინიშნა, რომ წყალბადი ხელს უწყობს რეაქციის სელექტურად წარმართვას და ამუხრუჭებს თანამდე რეაქციებს. გარკვეული მნიშვნელობა აქვს საიზომერიზაციო ნახშირწყალბადის

რაოდენობს და ასევე კატალიზატორზე დამატებული მჟავის რაოდენობას.

განსაკუთრებით საინტერესოა იზომერიზაციაში მყარი ოქსიდური კატალიზატორების გამოყენების მონაცემები. იზომერიზაციის სამრეწველო პროცესებში ძირითადად გამოიყენება მყარი ოქსიდური კატალიზატორები: ალუმინის ოქსიდი, კრისტალური და ამორფული ალუმოსილიკატები ასევე შერეული კატალიზატორები. ყველა ჩამოთვლილ კატალიზატორებში შედის ალუმინის ოქსიდი, ამიტომ დიდი მნიშვნელობა აქვს მის კატალიზურ აქტივობას იზომერიზაციის რეაქციის მიმართ. სუფთა ალუმინის ოქსიდი დაბალ ტემპერატურაზე ნახშირბადის ჩონჩხის იზომერიზაციაში ნაკლებად ეფექტურია, მაგრამ იწვევს მეთილის რადიკალის გადანაცვლებას ნახშირბადის ჯაჭვში. ჩვეულებრივ ჩონჩხის იზომერიზაციაში ალუმინისოქსიდი არაეფექტურია 200⁰ C-მდე, ხოლო 300⁰ C-ის ზემოთ მისი აქტიურობა საკმაოდ მნიშვნელოვანია. ჩვეულებრივ, კატალიზში გამოიყენება მხოლოდ γ - და η - Al₂O₃-ის მოდიფიკაციები. ალუმინისოქსიდის კატალიზური აქტივობა მნიშვნელოვნად არის დამოკიდებული მის ზედაპირზე წყლის, ტუტის, ჰალოგენებისა და მინერალური მჟავების არსებობაზე. თუ გაიზარდა Al₂O₃-ის ზედაპირზე ქემოსორბირებული წყლის რაოდენობა, მაშინ მისი აქტივობა მცირდება, ამიტომ აქტივირების მიზნით რეკომენდირებულია მისი გახურება 400-500⁰C-ზე.

სუფთა ალუმინის ოქსიდი იწვევს მხოლოდ ოლეფინების იზომერიზაციას, ხოლო ჩონჩხის იზომერიზაციისათვის აუცილებელი ხდება ალუმინის ოქსიდის გააქტიურება. ამ შემთხვევაში ახდენენ მის ქლორირებას და პრომოტირებას მეტალებით.

ჰალოგენირებული ალუმინის ოქსიდი სწრაფად დეზაქტივირდება, ამიტომ საწარმოო მასშტაბით მისი გამოყენება შეზღუდულია. ეფექტური კატალიზატორი მიიღება ალუმინის ოქსიდზე პლატინისა და პალადიუმის დაფენით, მაგრამ ამასთან არანაკლებ საინტერესოა ალუმინის ოქსიდის პრომოტირება არაკეთილშობილი მეტალებით. მაგალითად, ჩვეულებრივ გამოიყენება Al_2O_3 , რომელზეც 2-5% რკინაა დაფენილი, მაგრამ ამ შემთხვევაში ჩონჩხის იზომერიზაცია ნაკლებად არის წარმოდგენილი. ჩონჩხის იზომერიზაციისათვის უფრო მეტად არის გამოყენებული ალუმოქრომის და ალუმომოლიბდენის კატალიზატორები. ყველაზე მეტი აქტივობა გამოამჟღავნა კატალიზატორმა, რომელიც წარმოადგენს ალუმოსილიკატურ სარჩულზე 10%-ის ოდენობით დაფენილ Cr_2O_3 . დადგენილია გარკვეული კორელაცია ალუმოქრომის კატალიზატორების მჟაურ თვისებებსა და მათ მაიზომერიზებელ აქტივობას შორის. ალუმომოლიბდენის კატალიზატორები შედარებით ნაკლებად აქტიურია, მაგრამ სტაბილურია. მაღალ სილიციუმშემცველი სარჩულის გამოყენება ზრდის მაიზომერიზებელ უნარს [23].

ამორფული კატალიზატორები ძირითადად გამოიყენება გაზოილის ფრაქციის კრეკინგისათვის და მან სამრეწველო

გამოყენება ჰპოვა. იზომერიზაციის უკეთესი შედეგები იქნა მიღებული, როდესაც Al_2O_3 -ის შემცველობა ამორფულ ალუმოსილიკატში აღემატებოდა 20-30%-ს. სამრეწველო დანიშნულების ამორფული ალუმოსილიკატური კატალიზატორები გამოირჩევიან სტაბილურობით და მექანიკური სიმტკიცით. ზოგ შემთხვევაში გამოიყენება სინთეზური ალუმოსილიკატები, რომლებიც 85%-ზე მეტ SiO_2 -ს შეიცავენ. ცალკეულ შემთხვევებში გამოიყენება პრომოტირებული ამორფული ალუმოსილიკატები. 5%-(მას) ნიკელის შემცველ ამორფულ ალუმოსილიკატზე 350° -ზე მაღალ ტემპერატურაზე და წყალბადშემცველი გაზის 2,5მგპა წნევისას მიიღებოდა იზოპარაფინები, საკმაოდ მაღალი 45-85% გამოსავლით.

ნ.პარაფინებისათვის შეიძლება გამოიკვეთოს ამორფულ ალუმოსილიკატურ კატალიზატორზე იზომერიზაციის ზოგიერთი კანონზომიერება. ნ.ჰექსანი იზომერიზირდება უფრო მაღალი სიჩქარით ვიდრე ნ.პენტანი, ხოლო C_7 - C_8 ნახშირწყალბადების შემთხვევაში გარდაქმნის მაღალი ხარისხის დროს, იზომერიზაციასთან ერთად მიმდინარეობს კრეკინგი. უნდა აღინიშნოს, რომ მაღალმოლეკულური პარაფინების იზომერიზაციის დროს წყალბადის ატმოსფეროში მიიღება C_4 - C_5 იზოპარაფინების ნარევი, ამდენად იზომერიზაციასთან ერთად მიმდინარეობს ჰიდროკრეკინგის რეაქციებიც. ყველაზე მაღალი სელექტიურობა ნ. პენტანისათვის მიიღწევა 380°C ნ. გექსანისათვის 330°C , ხოლო ნ. გეპტანისათვის 290°C . რაც შეეხება მთლიანი ნედლეულის გარდაქმნის ხარისხს იგი ჩვეულებრივ იზრდება ტემპერატურისა და

მიწოდების სიჩქარის გაზრდასთან ერთად. ამ პროცესებზე გარკვეულ გავლენას ახდენს კატალიზატორის მომზადების წესი.

კრისტალური ალუმოსილიკატები (ცეოლითები)

ამორფულისაგან განსხვავებით შეიცავენ მოწესრიგებულ სტრუქტურას. მათი ელემენტარული შემადგენელია AlO_4^{5-} - SiO_2^{4-} ტეტრაედრების რგოლები, რომელიც თავის მხრივ წარმოქმნიან ძირითად სტრუქტურულ ერთეულს –კუბოოქტაედრს. ეს უკანასკნელი თავის მხრივ ერთიანდება სხვადასხვა მიკროკრისტალურ ფორმებში.

უნდა აღინიშნოს, რომ სტაბილურია მხოლოდ ის ცეოლითები, სადაც თანაფარდობა: $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 > 1:1$ ცეოლითების მნიშვნელოვანი თვისებაა, რომ აუცილებელია კომპენსირებული იყოს $[\text{AlO}_4]^-$ ტეტრაედრის ელექტროუარყოფითობა, რის გამოც ცეოლითის კარკასში არის მეტალთა მოძრავი მაკომპენსირებელი კათიონები (სინთეზურ ცეოლითებში ეს არის Na^+). ეს კათიონები შეიძლება ჩანაცვლებულ იქნას სხვა მეტალის კათიონებით იონმიმოცვლის გზით.

ადრე მიაჩნდათ, რომ კატალიზის პირობებში მიზანშეწონილია გამოყენებულ იქნას მხოლოდ ფოზაჟიტები, ვინაიდან მათ ფორებში შეიძლება შევიდეს დიდი მოლეკულები, ამჟამად დადგენილია, შედარებით წვრილფორიანი ერიონიტის, მორდენიტის და სხვა მაღალ სილიციუმშემცველი ცეოლიტების (ე. ი. რომელთაც თანაფარდობა $\text{SiO}_2:\text{AlO}_2$ აქვთ მეტი 4:1) კატალიზური აქტივობა სხვადასხვა რეაქციებში. ეს გამოწვეულია იმით, რომ რეაქციები

მიმდინარეობს მიკროკრისტალების გარე ზედაპირებზე, ამასთანავე მოლეკულათა ტრანსპორტირება იმ ფორებით, რომლებიც წარმოიქმნება ცეოლითის მიკროკრისტალებს შორის. ამდენად, ცეოლითების კატალიზური აქტივობა ძირითადად განპირობებულია იონმიმოცვლითი კათიონების ბუნებით და ჩონჩხში SiO_2 -ის და Al_2O_3 -ის მოლური თანაფარდობით.

ზემოთ ნათქვამიდან გამომდინარე ტუტე მეტალთა კათიონიანი ცეოლითები არ უნდა ამჟღავნებდნენ აქტიურობას ჩონჩხის იზომერიზაციაში. ექსპერიმენტები ადასტურებენ ამას. ნატრიუმის ფორმის ცეოლითებში ნატრიუმის სხვა ტუტე ან ტუტემიწა მეტალებით ჩანაცვლება არ გვადლევს აქტიურ კატალიზატორებს. უფრო უკეთესი გამოდგა ნატრიუმის ფორმის ცეოლითების გადაყვანა მჟაურ ან წყალბადურ ფორმაში დეკათიონირების მეთოდით.

შემუშავებულია მრავალსაფეხურიანი მეთოდები, რომლებიც შესაძლებლობას იძლევიან ცეოლიტში 99%-ზე მეტი ნატრიუმი ჩავანაცვლოთ წყალბადით. ასეთი დეკათიონირებული ცეოლიტები და მათგან მიღებული მეტალჩანაცვლებული ფორმები უკვე ახდენენ ჩონჩხის იზომერიზაციას. ამ შემთხვევაში მნიშვნელობა აქვს დეკათიონირების ხარისხს. ის უნდა იყოს რაც შეიძლება მეტი. აუცილებელი ხდება ისეთი წყალბადური ფორმის ცეოლითების გამოყენება, რომელშიც მინიმალურია ნატრიუმის ნარჩენი შემცველობა.

ცეოლითის აქტივობა იზომერიზაციის პროცესში იზრდება $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ თანაფარდობის გაზრდით, ამასთან ერთად იზრდება მისი მჟავიანობაც. ქტივობა იზრდება ცეოლითების დეალუმინირებითაც (ჩონჩხიდან Al გამოტანა) ორგანული და მინერალური მჟავებით ეს ეფექტი დადასტურებულია.

აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ თუ ფოზაჟიტებისათვის დეალუმინირების შედეგად შესაძლებელია კარკასის დარღვევა, მაშინ მორდენიტებისათვის და უფრო მაღალსილიციუმშემცველ ცეოლითებისათვის ჩონჩხი არ იშლება ალუმინიუმის დიდი რაოდენობით მოცილების შედეგადაც. ამ შემთხვევაში შესაძლებელია მიღებულ იქნას ნიმუშები, სადაც $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ მოლური თანაფარდობა აღწევს 97:1-თან. მორდენიტებისათვის ნაჩვენებია მათი კატალიზური აქტივობის გაზრდა $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ თანაფარდობის ზრდასთან ერთად [24].

კატალიზატორების ძალზე მნიშვნელოვანი თვისებაა მათი სტაბილურობა, რომელიც ცეოლითებს მნიშვნელოვნად მცირე აქვთ, ვიდრე ამორფულ კატალიზატორებს. სამწუხაროდ ბუნებრივი ცეოლითების წყალბადური ფორმის სტაბილურობა გაცილებით მცირეა და საჭირო ხდება მათი მოდიფიცირება, რათა გაიზარდოს სტაბილურობა. სუფთა ცეოლითური სარჩულების გამოყენება კატალიზატორებში, ხშირად გართულებულია, რადგან მათ დაბალი მექანიკური სიმტკიცე ახასიათებთ. ამასთანავე იშლება ბუნებრივი ცეოლითების კრისტალური სტრუქტურა წყლის ორთქლისა და მაღალი ტემპერატურის გავლენით. რათა თავიდან ავიცილოთ

აღნიშნული სირთულეები ამზადებენ ცეოლითშემცველ კატალიზატორებს, ცეოლითების მიკრომარცვლების შეტანით ამორფული სარჩულის გელში. შემდგომი ფორმირებით, გაშრობითა და აქტივირებით მიიღება მექანიკურად და თერმულად სტაბილური ცეოლითშემცველი კატალიზატორი. ჩვეულებრივ იზომერიზაციის პროცესში გამოყენებულ ამორფულ სარჩულში ცეოლითის შემცველობა არ უნდა აღემატებოდეს 5-20%-ს. რასაკვირველია მნიშვნელობა აქვს სარჩულის ფოროვან სტრუქტურას რათა მოხდეს მოლეკულების ტრანსპორტირება.

უნდა აღინიშნოს, რომ თანამედროვე მაღალეფექტურ კატალიზატორებში ჩვეულებრივ გამოიყენება კეთილშობილი ლითონების (Pt ან Pd) მცირე დანამატები. ამ შემთხვევაში იზომერიზაციისათვის უკეთესია ბიფუნქციონალური კატალიზატორების გამოყენება ანუ უნდა იყოს მეტალი, რომელიც ააქტიურებს რეაქციას და მჟაური სარჩული, რომელიც იწვევს იზომერიზაციას.

ჩვეულებრივ დაბალ ტემპერატურული იზომერიზაციისათვის გამოიყენება ქლორით მოდიფიცირებული ალუმინის ოქსიდი ან ალუმოსილიკატები, რომელზეც დაფენილია კეთილშობილი მეტალები. პლატინის ან პალადიუმის კატალიზატორებზე ძირითადად მაინც მიმდინარეობს დეჰიდრირება და იზომერიზაციის რეაქციები არომატული ნახშირწყალბადების წარმოქმნით. ვინაიდან ჩვენს მიზანს წარმოადგენს მაღალოქტანური იზომერიზატის მიღება არომატიკის მინიმალური შემცველობით, ამიტომ წარმოდგენილ

ნაშრომში ყურადღება დაეთმო ცეოლითებზე არაკეთილშობილი მეტალების (Fe, Mn, Co, Ni) ლითონების დაფენით მიღებულ კატალიზატორებს.

სათანადო ყურადღება დაეთმო ასევე კატალიზატორების სტაბილურობას და მექანიკურ სიმტკიცეს. ყოველ შემთხვევაში თანამედროვე ბენზინების ეკოლოგიური მახასიათებლების გათვალისწინებით აუცილებელი ხდება ბენზოლის უმნიშვნელო შემცველობის მქონე მაღალოქტანური დანამატების მიღება, რაც მიიღწევა ნ. პარაფინების ჩონჩხის იზომერიზაციის მაღალი გამოსავლით და რაც მთავარია მაღალი სელექტიურობით.

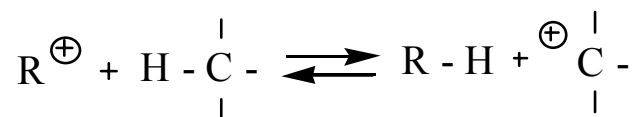
სამრეწველო კატალიზატორების მისაღებად, ამ შემთხვევაში, დიდი მნიშვნელობა აქვს ხელმისაწვდომი ფასის სარჩულების გამოყენებას. საქართველო მდიდარია მრავალფეროვანი ბუნებრივი ცეოლითებით, მათ შორის საკმაოდ მაღალსილიციუმშემცველით. მათი დეკათიონირებით შესაძლებელია $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ თანაფარდობის

მაქსიმალური გაზრდა. მეორეს მხრივ მათზე არაკეთილშობილ მეტალთა ოპტიმალური რაოდენობის დაფენით შესაძლებელია მაღალეფექტური კატალიზატორების მიღება ნ. პარაფინების ჩონჩხის იზომერიზაციისათვის.

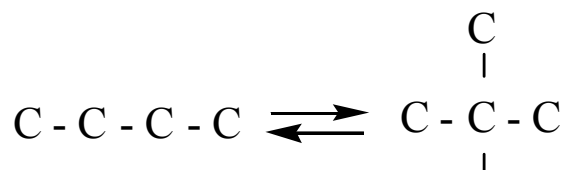
ნ. პარაფინების ნახშირბადული ჩონჩხის იზომერიზაცია, როგორც წესი მიმდინარეობს უფრო ძნელად, ვიდრე შესაბამისი ალკენების იზომერიზაცია. ამ დროს საჭიროა ძალზე აქტიური მჟაური კატალიზატორები ან მაღალი ტემპერატურები. ამასთან ერთად ალკანებისა და ალკენების რეაქციების მიმდინარეობის

მსგავსება გვაძლევს საშუალებას ვიფიქროთ, რომ ორივე რეაქცია მიმდინარეობს ერთი და იგივე კარბონული შორისული პროდუქტების გავლით. ძირითადად განსხვავება მათ შორის არის იმ გარემოებაში, რომ ნაჯერი ნახშირწყალბადების კარბონული ნაერთების წარმოქმნა გაცილებით ძნელია. მაგალითისათვის შეიძლება აღვნიშნოთ, რომ პარაფინის ჯაჭვში მეთილის ჯგუფის მიგრაცია გაცილებით ადვილად მიმდინარეობს, ვიდრე ნ. პარაფინების განტოტვა, იზომერიზაციის პროცესების დროს, რომლებიც მიმდინარეობს მჟაური კატალიზატორების თანაობისას, ცენტრალურ ამოცანას წარმოადგენს კარბონული ნაერთების წარმოქმნის მექანიზმის გარკვევა.

რეაქციის სიჩქარეზე სხვადასხვა მინარევების ძლიერი გავლენის გამო მიღებულია, რომ ადგილი აქვს ჯაჭვურ პროცესს, რის გამოც კარბონიუმ იონების დამატების შედეგად ხდება რეაქციის განვითარება მოლეკულათშორისი ჰიდრიდული გადატანის ტიპით [25]:



ოლეფინების კვალმა შეიძლება მისცეს ინიცირება კარბონიუმ-იონების წარმოქმნას პროტონის მიერთებით. ნაჩვენებია [26-27], რომ ნ. ბუთანზე მცირე რაოდენობა ბუთენის დამატებით მნიშვნელოვნად ჩქარდება რეაქცია, რომელიც მიმდინარეობს

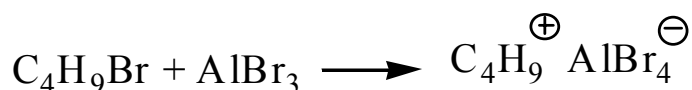


AlCl₃-HCl-ზე 100⁰C პირობებში. იზომუთანის გამოსავალი 12 სთ-ის შემდეგ ბუთენის დამატების გარეშე შეადგენს 0,1 %-ს, ხოლო ბუთენის დამატებით 12 სთ-ის შემდეგ შეადგენს 26,8 %-ს. უნდა აღინიშნოს, რომ ჟანგბადის ან ოქსიდანტების დამატება იწვევს ანალოგიურ მოქმედებას. სისტემაზე ნ.ბუთანი – AlBr₃ 25⁰C-ზე ჟანგბადის ან ჰაერის დამატებით მნიშვნელოვნად იცვლება რეაქციის სიჩქარე.

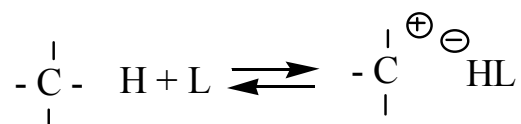
H₂SO₄ -ის დამატებით ხდება იზომერიზაციის კატალიზური დაჩქარება და ამ დროს ამა თუ იმ ხარისხით მიმდინარეობს ნახშირწყალბადის დაჟანგვა და SO₂-ის გამოყოფა.



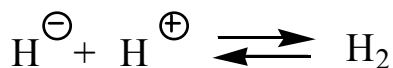
ამ დროს თითქმის მთლიანად იკარგება ინდუქციის პერიოდი ალკილსულფატების მცირე რაოდენობების დამატებით. ვინაიდან ნახშირბადის მესამეულ ატომების შემცველი ალკანების H₂SO₄-ით კატალიზური იზომერიზაცია შეიძლება აიხსნას იმით, რომ ასეთი სტრუქტურების დაჟანგვა ძალზე ადვილია. AlBr₃ გამოყენების დროს დადებითად მოქმედებს ორგანული ჰალოგენშემცველი ნაერთების დამატება [28]. ეს ნივთიერებები წარადგენენ კარბონიუმიონის წყაროებს:



ზოგიერთ მეცნიერს მიაჩნია, რომ კარბონიუმონები შეიძლება წარმოიქმნან ალკანებისაგან ჰიდრიდიონების პირდაპირი მოცილებით ლუისის მჟავის მეშვეობით, განსაკუთრებით მაღალ ტემპერატურაზე და მჟაურ კატალიზატორზე [29-30].



თუ ეს ასეა პროტონისა და ჰიდრიდიონის რეკომბინაციით შეიძლება წარმოიქმნას წყალბადი, რომლის თანაობისას უნდა დამუხრუჭდეს კარბონიუმონის წარმოქმნა

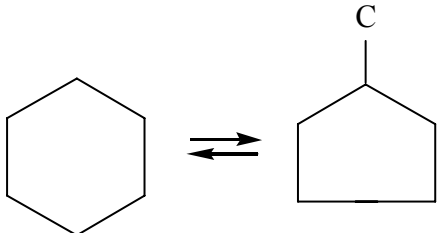


სინამდვილეში ბუთანის იზომერიზაციის დროს $\text{AlCl}_3\text{-HCl}$ თანაობისას წარმოიქმნება წყალბადის მცირე რაოდენობა [31-32]. წყალბადის წნევა გავლენას ახდენს რეაქციის მსვლელობაზე.

აღსანიშნავია, სარეაქციო არის ზეგავლენა კატალიზური რეაქციის მსვლელობაზე. ზოგი მათგანი წარმოადგენს მაღალი დიელექტრიკული გამტარობის სითხეებს, ხოლო ზოგი მათგანი კი მყარ ჰეტეროგენულ კატალიზატორს.

AlCl_3 , AlBr_3 აქტიურები არიან დაბალ ტემპერატურაზეც თუ მათზე დამატებულია თანაკატალიზატორი (HCl , HBr , RCl , RBr , H_2O). ამას კი ადგილი აქვს ყოველთვის, თუ არ მივიღებთ სიფრთხილის სპეციალურ ზომებს (წყალი ჰაერიდან). გარდა ამისა მინარევები დიდ გავლენას ახდენენ რეაქციების სიჩქარეებზე.

ჩონჩხის იზომერიზაციის ერთ-ერთი სახეობაა 5 და 6 წევრიანი ციკლების ურთიერთგადასვლა. C_5 ციკლების მაღალი მდგრადობა განაპირობებს ციკლოპარაფინების მნიშვნელოვანი ნაწილის იზომერიზაციას AlCl_3 HCl კატალიზატორზე გაზურ ფაზაში წონასწორული მნიშვნელობები (%) შემდეგია [33].

ტემპერატურა, $^{\circ}\text{C}$		
80	75	25
120	60	40
150	37	63

ცის-ტრანს- იზომერიზაცია და მეთილის ჯგუფების მიგრაცია მიმდინარეობს უფრო სწრაფად, ვიდრე ციკლის გაფართოება ან შემცირება.

მყარი სარჩულები SiO_2 , Al_2O_3 ახდენენ მსგავს გარდაქმნებს გოგირდმჟავის ანალოგიურად. 150°C -ზე მიმდინარეობს პარაფინების იზომერიზაცია, თუმცა უპირატესად მესამეული ნახშირბადის ატომებისა [34-35].

ალუმინის ოქსიდი საკმაოდ არააქტიური კატალიზატორია ალკანების იზომერიზაციის რეაქციისათვის. გასული საუკუნის შუა წლებიდან მჟაურ ოქსიდურ ნაერთებზე მოახდინეს მეტალთა დაფენა. მიღებულმა კატალიზატორმა საკმაოდ მაღალი მაიზომერიზებული უნარი გამოამჟღავნა. აღმოჩნდა, რომ ალუმოსილიკატებზე დაფენილი მეტალები Pt, Ni, Co წარმატებით ანხორციელებენ ყველა ტიპის იზომერიზაციას [36-39].

ალუმოსილიკატზე დაფენილი მეტალის აქტივობა შეიძლება დავარეგულიროთ მისი პროცენტული შემცველობის შერჩევით (Pt 1%-ზე ნაკლები), ასევე შესაძლებელია სარჩულის აქტივობის რეგულირება ჰალოგენის შეტანით [40-41].

იზომერიზაციის მნიშვნელოვან ფაქტორს წარმოადგენს წყალბადის წნევა. ატმოსფერულ წნევაზე იზომერიზაცია მიმდინარეობს ნელა და კატალიზატორები სწრაფად კარგავენ აქტიურობას [42].

რეაქციის სიჩქარე გადის მაქსიმუმს წყალბადის წნევის მიხედვით და კატალიზატორის მოქმედების ვადა ამ პირობებში იზრდება. შესაძლებელია, რომ წყალბადის ძირითადი მოქმედება გამოიხატება მეტალის ზედაპირის გასუფთავებაში (რეგენერაცია). უნდა აღინიშნოს, რომ სასურველი შედეგების მისაღწევად აუცილებელია, როგორც მეტალის, ასევე ალუმოსილიკატური სარჩულის როლის გამოყენება. რასაკვირველია ოქსიდური ფორმის სარჩული თვითონაც იწვევს იზომერიზაციას, მაგრამ სწრაფად კარგავენ აქტივობას კოქსის წარმოქმნის გამო, ხოლო წყალბადისა და

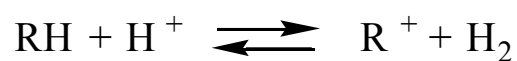
მეტალის როლი გამოიკვეთება კატალიზატორის ზედაპირის გასუფთავებაში მაღალმოლეკულური ნარჩენებისგან. უნდა აღინიშნოს, რომ ეთილენზე ჩატარებული ცდების დროს Al_2O_3 -ის თანაობისას (Pt-ით და Pt-ის გარეშე). Al_2O_3 -ის ზედაპირზე წარმოიქმნა მაღალმოლეკულური ნარჩენები. შემდგომ მოხდა ზემოქმედება წყალბადით, და კოქსის მოცილება. როგორც ნაჩვენები იქნა ინფრაწითელი სპექტრებით, კოქსის მოცილება ამ პირობებში ხდება უფრო დაბალ ტემპერატურაზე $150^{\circ}C$ -ზე ნაცვლად $490^{\circ}C$ -ისა, მაშინ როდესაც Al_2O_3 -ზე დაფენილი იყო 0,6% Pt [43].

კატალიზურ რეაქციებში სულ უფრო მეტად გამოიყენება მაღალ სილიციუმშემცველი ცეოლითები, ვინაიდან საწყისი ცეოლითები იზომერიზაციის რეაქციაში მცირე აქტიურობით გამოირჩევიან [44].

საწყისი და დეკათიონირებული ცეოლითების ინფრაწითელი სპექტრების შედარებით დადგენილ იქნა, რომ დეკათიონირება იწვევს პროტონული მჟავიანობის გაზრდას, ხოლო ლუისის მჟავიანობა მცირდება, ვინაიდან ზემალაღი სილიციუმშემცველი ცეოლითების სტრუქტურა წვრილფორიანია, შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ იზომერიზაციის რეაქცია მიმდინარეობს ძირითადად მჟაურ ცენტრებზე, რომლებიც განლაგებულია კატალიზატორების ფორების შესასვლელში. ამავე დროს მნიშვნელოვანია ბრენსტედისა და ლუისის მჟაური ცენტრების თანაფარდობა. C_5-C_6 ნ. პარაფინების იზომერიზაციას მაღალ სილიციუმშემცველ ცეოლითებზე მიემდვნა ნაშრომი [45].

ცნობილია, რომ პალადიუმშემცველი მაღალსილიციუმისანი ცეოლიტები ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=33,47,83$) წარმოადგენენ საკმაოდ მაღალი აქტივობის კატალიზატორებს ნ. პარაფინების გარდაქმნაში. იგივე მაღალსილიციუმისანი ცეოლიტები Pd, Ru, Rh, Ir და Ni კათიონებით გამოყენებული იყო ნ. პარაფინების $\text{C}_5\text{-C}_6$ იზომერიზაციის რეაქციაში. საწყისი მაღალსილიციუმშემცველი ცეოლიტების ნატრიუმის ფორმა პალადიუმის შემცველობითაც არააქტიურია იზომერიზაციის რეაქციაში. ცეოლიტის დეკათიონირებით კი, მიიღება ეფექტური მაიზომირებელი კატალიზატორი. ნატრიუმის იონების შეცვლა კალციუმის და ლითიუმის იონებით შესაძლებლობას იძლევა მივიღოთ იზოპენტანის გამოსავალი 37%-ით. ყოველ შემთხვევაში ცეოლიტის დეკათიონირება და შემდგომ გარდამავალ მეტალთა შეტანა ხელს უწყობს იზომერიზაციას.

წყალბადის ფორმის მაღალსილიციუმისანი ცეოლიტებზე 260-340⁰ C-ზე ნაჩვენებია ნ. ჰექსანის დესტრუქციული კონვენსია. პალადიუმის შეტანით ხდება იზოჰექსანების მიღება იმ შემთხვევაში, როდესაც $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=13$. ნაჩვენებია, რომ მჟაური ცენტრების რაოდენობის შემცირებით (ვინაიდან შემცირდა ალუმინის კონცენტრაცია) იზრდება მათი ძალა. წყალბადის ფორმებზე კარბონიუმის იონის წარმოქმნა ხდება პარაფინის მოლეკულის უშუალო აქტივიზაციით მჟაურ ცენტრზე:



ეს პროცესი საჭიროებს უფრო ძლიერ მჟაურ ცენტრებს. უნდა აღინიშნოს, რომ იმ ცეოლითებზე, რომლებიც არ შეიცავენ მაჰიდრირებელ მეტალს, რეაქცია არის გადახრილი მარჯვნივ, ვინაიდან წყალბადის ადსორბცია სუსტად მიმდინარეობს. პლატინის თანაობისას აქ ხდება უფრო სუსტი მჟაური ცენტრების ჩართვაც და ხელი ეწყობა იზომერიზაციას. ამასთან დაკავშირებით უნდა იყოს შერჩეული თითოეული რეაქციისათვის კატალიზატორის სილიკატური მოდულის ოპტიმალური მნიშვნელობა, რაც ალბათ განპირობებულია ოპტიმალური თანაფარდობით მჟაური ცენტრების ძალასა და მათ რაოდენობას შორის [46].

პირდაპირნახად ბენზინების ვიწრო ფრაქციებში მეტ ყურადღებას იპყრობს ჰექსანისა და ჰეპტან-ოქტანის ფრაქციები, რომლებიც მიიღებიან სხვადასხვა საწარმოში და არ ითვლებიან ძვირფას ნედლეულად. ამასთან დაკავშირებით ჩატარებულია სამუშაო, რომელიც ითვალისწინებს ამ ფრაქციების გაკეთილშობილებას ცეოლითური კატალიზატორების თანაობისას [47].

ნაჩვენებია, რომ დეალუმინირებული მორდენიტი და პენტასილის (მოდული 62) შეიძლება გამოყენებულ იქნას აღნიშნული ფრაქციების ეფექტური იზომერიზაციისათვის.

ზემოთ აღნიშნულიდან, ანალოგიური კატალიზატორები გამოყენებულ იქნა კეროსინის ფრაქციებში ($190-310^{\circ}$ C) ნ. პარაფინების გარდაქმნის რეაქციებში [48].

ერთ-ერთ პირველ რეაქციას, სადაც ნაჩვენები იყო ცეოლითური კატალიზატორების მაღალი აქტივობა, წარმოადგენდა პარაფინული ნახშირწყალბადების ჩონჩხის იზომერიზაცია [49-50].

თავი 2

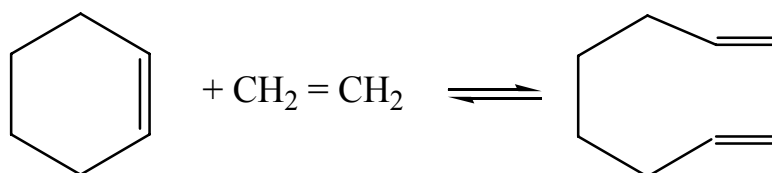
2. მიღებული შედეგების განსჯა

ეკოლოგიურად ნაკლებად სახიფათო პროცესები, მცირენარჩენიანი ან უნარჩენო ტექნოლოგიები, ნარჩენების კომპლექსური გადამუშავება, გარემოს დაცვა არის ძირითადი პრიორიტეტი ახალი ტექნოლოგიების შემუშავების პროცესში. ნებისმიერი ქიმიური პროცესის ტექნოლოგიურობის განმსაზღვრელია ნედლეულის ხარჯი და გარემოზე ზემოქმედების ხარისხი. ეს უკანასკნელი ხასიათდება ე. წ. ეკოლოგიური ფაქტორით, რომელიც განისაზღვრება წარმოქმნილი ნარჩენების რაოდენობის შეფარდებით 1კგ სამიზნო პროდუქტთან. ჩვეულებრივ ქიმიურ ტექნოლოგიაში ეს სიდიდე –E- ფაქტორი შეადგენს 0,1 – 100.

ნავთობის გადამუშავება სხვადასხვა სახის საწვავად და ქიმიურ პროდუქტად მრავალტონაჟიანი პროცესებია, სადაც შესაძლებელია გამოყენებულ იქნას მეთოდები, რომლებიც ამცირებენ ნარჩენებს და ნაკლებად სახიფათონი არიან გარემოსათვის. კატალიზატორების გამოყენების თვალსაზრისით შეიძლება განვიხილოთ ძალზე ძლიერი აპროტონული ორგანული ზემოქმედების ($\text{AlX}_3\text{RCOX}, \text{RCOOX}$, სადაც $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$). გამოყენება ჰომოგენურ კატალიზში ნ. ალკანების კრეკინგის და აცილირებისათვის.

ძალზე საინტერესოა მეთათეზისის რეაქცია ოლეფინებს შორის, ამ შემთხვევაში ძალიან რბილ პირობებში წარმოებს $\text{C}=\text{C}$ ორმაგი

ბმის გახლეჩით ახალი ნახშირწყალბადების მიღება. აციკლური ოლეფინების რეაქციით ციკლურ ოლეფინებთან ხდება ამ უკანასკნელის ციკლის გახსნა და მაღალმოლეკულური დიოლეფინის მიღება, რომელთაც პრაქტიკული გამოყენება აქვს.



შიდაწვის ძრავათა საწვავების მიღების თანამედროვე ტექნოლოგიები მოიცავენ ახალ, პროგრესულ პროცესებს, რომელთა წილი ნავთობქიმიურ პროცესებში სულ უფრო იზრდება.

შიდაწვის ძრავის ძირითად საწვავს წარმოადგენს ბენზინი, რომლის სამუშაო ნარევი ჰაერთან, დგუმის ცილინდრში ნაპერწკლისაგან აალდება.

ძრავის იძულებით ანთებისას, საწვავის ნარევი ჰაერთან მზადდება სპეციალურ მოწყობილობაში—კარბიურატორში ან უშუალოდ წვის კამერაში, სადაც ბენზინი მიეწოდება ფრქვევანას მეშვეობით. ამჟამად სულ უფრო მეტად გამოიყენება პირდაპირი შეფრქვევის სისტემით აღჭურვილი ძრავები.

ბენზინის ხარისხისადმი წარდგენილი მოთხოვნები შეიძლება სამ ძირითად ჯგუფად დაიყოს:

1. ბენზინისა და ჰაერის ნარევი წვის კამერაში უნდა იწვოდეს ოპტიმალური სიჩქარით, ნებისმიერი რეჟიმისა და კლიმატური

პირობების დროს, დეტონაციის წარმოქმნის გარეშე. სასურველია ბენზინს ჰქონდეს მაღალი წვის სითბო, მინიმალური ნამწვის წარმოქმნის უნარი. ბენზინ-ჰაერის ნარევის წვის ნარჩენები არ უნდა იყოს ტოქსიკური და კოროზიულად აგრესიული;

2. ბენზინების აორთქლება უნდა იყოს ისეთი, რომ სათბობის ნარევის წარმოქმნა, ძრავის ექსპლუატაციისას, უზრუნველყოფილი იყოს ნებისმიერ ტემპერატურულ პირობებში;
3. ბენზინის ტრანსპორტირების, შენახვისა და მისი მიწოდების დროს, ნებისმიერ კლიმატურ პირობებში ან არ უნდა იცვლებოდეს მისი ფიზიკური და ქიმიური თვისებები ანდა ეს ცვლილებები უმნიშვნელო უნდა იყოს და ექცეოდეს ბენზინზე გათვალისწინებული ტექნიკური ნორმის ფარგლებში.

იზომერიზაციის რეაქციაში X და Y ტიპის ცეოლითები, რომლებიც შეიცავენ მე-8 ჯგუფის მეტალებს გაცილებით მეტ აქტივობას ამჟღავნებენ, ვიდრე კლასიკური ბიფუნქციონალური კატალიზატორები (მეტალ-მჟაური ოქსიდი და მეტალ-ამორფული ალუმოსილიკატი) [51]. ნახშირწყალბადების იზომერიზაციის მექანიზმი ამ კატალიზატორებზე, როგორც ნაჩვენებია შრომებში [52-54] მსგავსია.

რეაქციები მიმდინარეობს ოლეფინების (ციკლოოლეფინების) შუალედური წარმოქმნით. მორდენიტის ტიპის წყალბადური ფორმის ცეოლითის თანაობისას პროცესი მიდის სხვა მექანიზმით: კარბონიუმინი მიიღება არა კატალიზატორის მჟავა კომპონენტის პროტონის მიერთებით ოლეფინთან, არამედ ჰიდრიდიონის

მოწყვეტით ნაჯერი ნახშირწყალბადის მოლეკულისგან. ამ შემთხვევაში მე-8 ჯგუფის მეტალი არ არის აუცილებელი კომპონენტი იზომერიზაციის კატალიზატორისათვის [55].

ნახშირწყალბადების ჩონჩხის იზომერიზაცია, ძირითადად გამოიყენება C_5-C_6 ნახშირწყალბადების მაღალოქტანურ იზომერების მისაღებად. ეს პროცესი ასევე გამოიყენება მსუბუქი ნაფტას, მსუბუქი რიფორმატის და მსუბუქი ჰიდროკრეკინგის პროდუქტების იზომერიზაციისათვის. ბენზინის ნ.პარაფინების იზომერიზაციით და მისი შემდგომი ჰიდროგენიზაციით მცირდება ბენზოლის შემცველობა, რომელიც თანამედროვე საავტომობილო საწვავებში მკაცრად შეზღუდულია. ამდენად, C_5-C_6 იზომერიზაციით შესაძლებელი ხდება სტაბილური იზომერიზატის მიღება ოქტანური რიცხვით 84-85. შესაბამისი გამოსავალი აღემატება 95,5 მოცულობით პროცენტს. შესაძლებელია ამ იზომერიზატის ოქტანობის რიცხვის შემდგომი გაზრდა 88 ერთეულამდე იზომერიზატის შემდგომი გადამუშავებით. პროცესი გულისხმობს მაღალაქტიური ქლორალუმინიუმის კატალიზატორის გამოყენებას შედარებით დაბალ ტემპერატურაზე, რომლის დროსაც მაქსიმალურია კონვერსია და სელექტიურობა, ამასთან კატალიზატორის პასიურობაც მინიმუმამდეა დაყვანილი. ამ დროს კატალიზატორის მაღალი სტაბილურობის მისაღწევად აუცილებელი ხდება დაბალი წნევის წყალბადის ნაკადის გამოყენება.

“ABB Lummus Global Inc”-ის მეთოდით იზომერიზაციის პროცესის დაწყებამდე წყალბადის ნაკადში გამშრალი მოლეკულური

საცრები ცხელდება რეაქციის ტემპერატურამდე და შემდეგ ტარდება მასზე C₅-C₆-ის ნაკადი. რეაქტორიდან გამოსული პროდუქტები მიეწოდება სტაბილიზაციის დანადგარზე, სადაც ცილდება მსუბუქი ნახშირწყალბადები და ზედმეტი წყალბადი, სტაბილიზირებული იზომერიზატის ნაწილს უკან აბრუნებენ რისაიკლის სახით.

საფრანგეთის ნავთობის ინსტიტუტის მიერ შემოთავაზებულია შემდეგი მეთოდი. C₅-C₆ პარაფინებით მდიდარი ნახშირწყალბადების ნაკადი იზომერირდება მაღალი ოქტანობის პროდუქტად, რომელიც გამოიყენება შემდგომში, ბენზინის კომპონენტად. ამ პროცესში გამოიყენება ცეოლითური ან ქლორირებული ამონიუმის კატალიზატორი.

სხვადასხვა ოქტანობის მქონე პროდუქტების მისაღებად შესაძლებელია მეთოდის ვარირება. გამოყენებულია რეციკლიზაციის და დაბალოქტანური კომპონენტის მოცილების მეთოდები. მაგ. ერთ-ერთი პროცესი გამოიყენებს დეიზოპენტანაიზერს რათა მოცილებულ იქნას იზოპენტანი რეაქტორის არედან. სარეაქციო არეს მცირე რაოდენობით წყალბადი ემატება. იზომერიზაციის რეაქციის პროცესში ტემპერატურის ცვლილებით აღწევენ ნორმალური და იზოპარაფინების წონასწორულ ნარევს. კატალიზატორს აქვს ხანგრძლივი მოქმედების დრო. მიღებული ნარევი შემდგომ დაიყოფა მოლეკულურ საცრებზე ნ. პარაფინებად და იზოპარაფინებად. პროცესი მიმდინარეობს ორთქლის ფაზაში და საბოლოო პროდუქტი შეიცავს მხოლოდ განტოტვილ იზომერებს. ასეთი კომპლექსური მიდგომით შესაძლებელია ოქტანის რიცხვის გაზრდა 20 პუნქტით.

ფირმა “The MW. Kellogg Technology Co” მიერ შემოთავაზებულია ნ.ოლეფინებიდან იზოოლეფინების მიღების პროცესი ჩონჩხის იზომერიზაციით. იზობუთენი და იზოამილენი გამოიყენება საწვავის ოქსიგენატების მისაღებად, როგორც არის მეთილმესამეული ბუთილის ეთერი ან ეთილმესამეული ბუთილის ეთერი. C₄-C₅ ოლეფინების იზომერიზაციისათვის “იზოფინ პროცესი” მიმდინარეობს 300–450⁰C ტემპერატურაზე, 5-50ატ. წყალბადის წნევის პირობებში გამოყენებული კატალიზატორი საკმაოდ მდგრადობით გამოირჩევა.

ფირმა “Philips Petroleum Co” გვთავაზობს დიოლეფინების სელექტიური ჰიდრირების პროცესს, რომლის დროსაც ბუთენ-1-დან მიიღება ბუთენ-2 და 3-მეთილბუთან-1-დან 2-მეთილბუთან-1 და 2-მეთილბუთენ-2. “ჰიდრისომ პროცესი” ატარებს რეაქციას თხევად ფაზაში კატალიზატორის უძრავ ფენაზე. ეს პროცესი გამოიყენება კრეკინგის შედეგად მიღებული ნედლეულის გადასამუშავებლად. ასეთი ნედლეული უნდა შეიცავდეს 50%-ზე მეტ დიოლეფინებს.

აღწერილია C₅-C₆ ფრაქციის ოქტანური რიცხვის ამალგების კომპლექსური ტექნოლოგია, რომელიც ითვალისწინებს ნ. პარაფინების გარდაქმნას შესაბამის იზომერებში. აღნიშნულ ტექნოლოგიაში გამოიყენება სხვადასხვა პროცესები: იზომერიზაცია მაღალაქტიური ქლორირებული კატალიზატორის გამოყენებით, მათი შემდგომი დაყოფა იზო და ნ. პარაფინებად მოლეკულურ საცრებზე ფრაქციონირებით. შესაძლებელია რეციკლური იზომერიზაციის ჩატარებაც ცეოლითურ კატალიზატორზე რაც შესაძლებლობას

იძლევა ამაღლდეს იზომერების გამოსავალი. ამ პროცესით მიიღება გაზოლინის ფრაქცია 85 ოქტანური რიცხვით. დამატებითი რეციკლური ოპერაციით შესაძლებელია პროდუქტის ხარისხის გაზრდა 90 ოქტანურ რიცხვამდე, შესაძლებელია ასევე 68 ოქტანური რიცხვის მქონე C₅-C₆ ფრაქციიდან მიღებულ იქნას 88 ოქტანური რიცხვის პროდუქცია. ამ შემთხვევაში ფრაქციის მოლეკულურ საცრებზე წინასწარი გაშრობის შემდეგ ხდება შერევა ასევე მშრალ წყალბადთან და მათი გატარება უძრავი ფენის კატალიზატორზე. რეაქტორიდან გამომავალი პროდუქტი უშუალოდ მიეწოდება სტაბილიზირებაზე. სტაბილიზაციის შემდეგ ხდება პროდუქტის დაყოფა მოლეკულურ საცრებზე ან რექტიფიკაციის საშუალებით, არა იზომერირებული ნაწილი მიეწოდება რეციკლის ოპერაციაზე. ეს პროცესი დაპატენტებული აქვს ფირმა UOP. საინტერესო მონაცემებია ნ. ბუთენის ჩონჩხის იზომერიზაციის შესახებ ნაშრომში [56]. შესწავლილია H-ფერიტული ცეოლიტების კატალიზური თვისებები. ეს კატალიზატორი მომზადებულია ჰიდროთერმალური და მშრალი მდგომარეობის სინთეზის მეთოდებით და გამოყენებულია 1-ბუთენის ჩონჩხის იზომერიზაციის რეაქციაში. ნაჩვენებია, რომ კატალიზატორის აქტივობა მკაცრად შეესაბამება ალუმინის არსებობას ცეოლიტების მიკროფორებში და აგრეთვე კარბონილ ნარჩენებს, რომლებიც წარმოიქმნებიან რეაქციის მსვლელობის დროს. შესწავლილ იქნა ცეოლიტის კრისტალებში მასის ტრანსპორტის დინამიკაც. ნაჩვენებია, რომ ნ. ბუთენის გარდაქმნის სელექტიურობა კორელაციაშია მისი სორბციული პროცესის დინამიკასთან.

კატალიზატორები, რომელთა კომპონენტების თანაფარდობა ფერიტი Si/Al შორის არის 20 და 70 იყო გამოცდილი ნ. ბუთენების ჩონჩხის იზომერიზაციაში 300 - 500°C ტემპერატურის ფარგლებში. 10 წთ-ის შემდეგ სელექტივობა იზობუთენის გამოსავლიანობის მიმართ შეადგენდა 50-92%, ხოლო 6 სთ-ს შემდეგ 73-96%-ს შორის. იზობუთენის მიღების სელექტიურობა იზრდება Si/Al თანაფარდობის გაზრდასთან ერთად. რეაქციას თან ახლავს კოქსის წარმოქმნაც. ეს უკანასკნელი მცირეა თუ კატალიზატორში Si/Al თანაფარდობა მეტია 40-ზე [57].

ბენზოლის ჰიდროიზომერიზაცია მეთილციკლოპენტანში შესწავლილია ბიფუნქციონალური კატალიზატორის გამოყენებით, რომლებიც შეიცავდნენ Pt და სხვადასხვა მარილებს. ამ ბიფუნქციონალური კატალიზატორის აქტივობის ძირითად ფაქტორებად შეიძლება აღინიშნოს ბენზოლის კომპლექსური ჰიდრირება და შემდგომ პარალელური რეაქცია ციკლოჰექსანის ჩონჩხის იზომერიზაციისა. ამ კატალიზატორის გამოყენებით 200°C-ზე ბენზოლის 100%-იანი კონვერსიის დროს მიღებულია მეთილციკლოპენტანის მაღალი გამოსავალი – 51% [58].

ბუთენ-1-ის, ცის და ტრანს ბუთენ-2-ების და იზობუთენის ადსორბცია და რეაქცია შესწავლილია FT-IR სპექტროსკოპული მეთოდით 30-45°C-ის შუალედში. კატალიზატორებად გამოყენებული იყო H-ZSM-5 და H-FER. 30⁰ C-ზე მიდინარეობს ნ. ბუთენების მოლეკულური ადსორბცია მაღალ ტემპერატურაზე კი მათი

დიმერიზაცია [59]. ნ. ბუთენების და იზობუთენების ჩონჩხის იზომერიზაციის პროცესი შესწავლილია სხვადასხვა მყარ მჟაურ კატალიზატორებზე, რომლებიც შეიცავენ ფერიტებს და ZSM-5 ცეოლიტებს. ამ მეზოფორული მასალებისა და ამორფული ალუმინის გამოყენებით დადგენილია განსხვავებული სელექტიურობა ჩონჩხის იზომერიზაციის მიმართ. ფერიტების შემთხვევაში დადგენილია, რომ მიმდინარე ჩონჩხის იზომერიზაცია ნ.ბუთენისა იზობუთენში არის მულტიმოლეკულური ოლიგომერიზაცია აქტიური რეაქტანტების მაღალი კონცენტრაციის დროს, რაც ამცირებს ჩონჩხის იზომერიზაციის სელექტიურობას [60]. ჩონჩხის იზომერიზაცია ხელს უწყობს ინტრამოლეკულურ ვიბრაციულ რელაქსაციას ნახშირწყალბადებში CH ბმის გადაადგილებით. აღნიშნულია, რომ ჩონჩხის იზომერიზაცია მცირე პოტენციალური ბარიერის შემთხვევაში შეიძლება იყოს ზოგადი ხასიათის სპეციფიური პრომოტორი, რელაქსაციის პროცესებში ნახშირწყალბადების CH ბმის გადაადგილებით [61].

ამჟამად განვითარებულ ქვეყნებში სულ უფრო იზრდება მოთხოვნები საავტომობილო ბენზინების ეკოლოგიური მახასიათებლების მიმართ. აკრძალულია ისეთი დანამატების გამოყენება, რომლებიც შეიცავენ ტყვიას და მძიმე მეტალების ნაერთებს, ხოლო ბენზოლის და ჯამური არომატიკის შემცველობა შეზღუდულია შესაბამისად 0,8 დ 25%-მდე. ბოლო პერიოდში რიგ ქვეყნებში შეიზღუდა ასევე ჟანგბად და ფოსფორშემცველი დანამატების მოხმარებაც. ასეთი მკაცრი მოთხოვნები განაპირობებენ

მაღალმოქტანური ბენზინების წარმოების ტექნოლოგიური კონფიგურაციის შეცვლას. ამ მხრივ პერსპექტიულია პირდაპირნახადი ბენზინის C₅-C₇ ფრაქციის (დ.დ-70⁰C) იზომერიზაციის და ლიგროინის ფრაქციის (70-200⁰C) რიფორმინგის შედეგად მიღებული პროდუქტების საფუძველზე საბაზო ბენზინის მიღება ბენზოლისა და ჯამური არომატიკის ნორმირებული შემცველობით. ამასთან ერთად პერსპექტიულია აგრეთვე არაკონდიციური თხევადი რაკეტული საწვავიდან ქსილიდინების ფრაქციის გამოყოფა და მისი შემდგომი ადსორბციული დაყოფის შედეგად მიღებული მაღალმოქტანური კომპონენტის 2,4დიმეთილანლინის საფუძველზე მაღალხარისხოვანი ანტიდეტონაციური კომპოზიციების შექმნა.

სადისერტაციო ნაშრომში წარმოდგენილია მონაცემები, რომელიც მიღებულია ამ ორი მეთოდის გამოყენებით.

2.1 პარაფინული ნახშირწყალბადების და ბენზინის

მსუბუქი ფრაქციის კატალიზური იზომერიზაცია

მაღალსილიციუმშემცველ სინთეზურ და ბუნებრივ ცეოლითებზე

საწყისი ნიმუშების სახით გამოყენებული იყო ქ.ნიჟნინოვგოროდის ВНИИ НП-ს საცდელი ქარხნის მიერ წარმოებული სინთეზური ცეოლითები NaM HЦBK, ბუნებრივი

ცეოლითები მორდენიტშემცველი ტუფი (ბოლნისის რაიონის სოფ. რატევანის საბადო) კლინოპტილოლითშემცველი ტუფები (ძეგვის და ხეკორძულას საბადოები) და აგრეთვე ასკანთიხა.

კატალიზატორებად გამოყენებული ბუნებრივი და სინთეზური ცეოლითების, საწყისი და დეკათიონირებული ფორმების ქიმიური შემადგენლობა (ოქსიდური ფორმით) წარმოდგენილია ცხრილში 1.

ცხრილი 1

ბუნებრივი და სინთეზური ცეოლითების და მათი მჟავათი
მოდIFIცირებული ფორმების ქიმიური შემადგენლობა
(ოქსიდური ფორმით)

ოქსიდური კომპონენტები, %,მასა	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂ Al ₂ O ₃
ცეოლითი								
ბუნებრივი კლინოპტილოლით ო K ₁ T	73,72	13,46	2,0	4,63	1,48	3,58	1,12	9,3
1 N HCl-ით დამუშავებული კლინოპტილოლით ო HK ₁ T	90,20	4,62	0,96	1,01	0,97	1,73	0,48	33,2
ბუნებრივი მორდენიტი შემცველი ტუფი MT	77,31	10,11	FeO 3,42	3,67	2,19	1,75	1,30	13,0
1 N HCl-ით დამუშავებული მორდენიტი შემცველი ტუფი HMT	84,36	6,57	3,02	3,19	0,85	1,00	0,74	23,3
სინთეზური მორდენიტი NaM	79,83	14,54	–	–	–	5,63	–	9,3
1 N HCl-ით დამუშავებული სინთეზური მორდენიტი HNaM	87,84	11,70	–	–	–	0,45	–	12,7
მაღალსილიციუმ შემცველი სინთეზური ცეოლითი H ₁ CBK	92,76	3,52	–	0,61	1,03	2,04	–	44,8

ცხრილი 2

მოდულიზებული ბუნებრივი და სინთეზური ცეოლითების კატალიზური აქტივობა ნ. პენტანის იზომერიზაციის რეაქციებში (ცდის პირობები: P=1ატმ. V=2სთ⁻¹, H₂/C₅H₁₂=2)

კატალიზატორი	თემერატურა °C	რეაქციის პროდუქტების გამოსავალი, % მას		კონვერსია %	სელექტივობა %
		იზო-C ₅	C ₁ -C ₄		
HKLT	360	3,1	15,5	18,6	16,6
0,5 Pd HKLT	360	2,7	9,8	36,8	73,7
0,5Pd 0,8P3Э HKLT	360	30,2	4,9	35,1	86,2
HMT	380	5,9	28,5	34,4	17,1
0,5 Pd HMT	380	40,9	18,4	59,3	68,9
0,5Pd 0,8P3Э HMT	380	46,4	12,1	58,5	79,8

HNaM	280	41	36,4	77,6	52,8
0,5 Pd HNaM	280	54,8	9,0	63,8	84,6
0,5Pd 0,8P3Θ HNaM	280	64,7	1,3	66	98,0

აღნიშნული ცეოლითების კატალიზური თვისებები შესწავლილი იყო გამდინარე ტიპის დანადგარში 280-350⁰C და ატმოსფერულ წნევაზე. რეაგენტების მიწოდების სიჩქარე 1-3სთ⁻¹, მოლური თანაფარდობა $H_2/C_nH_{2n+2}=1-4$. ცდის შედეგები წარმოდგენილია ცხრილში 2.

შესწავლილია ცეოლითების დეალუმინირების ხარისხის მათში პალადიუმის შემცველობის და იშვიათმიწაელემენტების რაოდენობის და ბუნების გავლენა ნ. პენტანის იზომერიზაციის რეაქციაზე.

დეალუმინირების ხარისხის გავლენა კატალიზურ თვისებებზე შესწავლილია 280-360⁰C ტემპერატურულ ინტერვალში რეაგენტების $H_2/C_5H_{12}=1-3$ მოლური შეფარდების და 1-4სთ⁻¹ მოცულობითი სიჩქარის პირობებში. კვლევის შედეგები წარმოდგენილია ცხრილში 2 და 3 და აგრეთვე ნახაზებზე 1 და 2.

მიღებული შედეგებიდან ჩანს, რომ როგორც ბუნებრივი ასევე სინთეზური მორდენიტების წყალბადურ-დეკათიონირებული ფორმები ხასიათდებიან მაღალი აქტივობით იზომერიზაციის და კრეკინგის რეაქციებში.

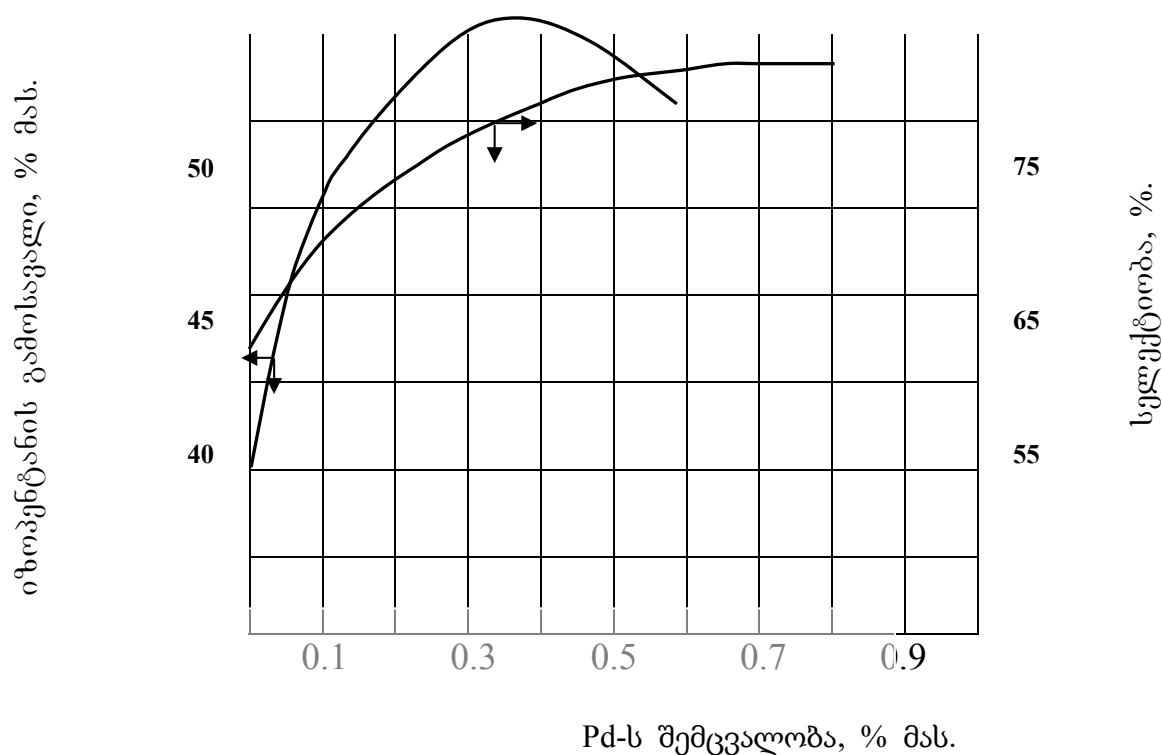
დადგენილია, რომ სინთეზური მორდენიტის წყალბადურ-დეკათიონირებულ ფორმაზე ნ. პენტანის გარდაქმნა 280°C -ზე იწყება, იზოპენტანის გამოსავალი მაქსიმალურია, ხოლო სელექტივობა იზომერიზაციის მიმართ 52,8%-ს შეადგენს. ტემპერატურის შემდგომი გაზრდა ამცირებს იზოპენტანის გამოსავალს. პროცესის ოპტიმალურ პირობებში ჩატარებისას ($t^{\circ}\text{C} = 280^{\circ}\text{C}$, $V = 2\text{სთ}^{-1}$, მოლური თანაფარდობა $\text{H}_2/\text{C}_5\text{H}_{12} = 2$ მოლი) ნ. პენტანის კონვერსია 77,6% შეადგენს (ცხრილი 2).

ბუნებრივი მორდენიტის წყალბადურ-დეკათიონირებულ ფორმაზე ნ.პენტანის იზომერიზაცია კი 380°C -ზე იწყება. ამ ტემპერატურაზე ნ.პენტანის კონვერსია 34,4%-ია, ხოლო იზომერიზაციის რეაქციის სელექტივობა 17%-ს აღწევს.

სინთეზური მორდენიტის წყალბადურ-დეკათიონირებულ ფორმაზე პალადიუმის დაფენით იზრდება ნ. პენტანის კონვერსია და სელექტივობა. 280°C ზე ეს მაჩვენებლები (როგორც პალადიუმის გარეშე) მაქსიმალურია და შესაბამისად 84%-ს შეადგენს. აღსანიშნავია, რომ იმავე რაოდენობის პალადიუმის შემცველი კლინოპტილოლითის წყალბადურ-დეკათიონირებულ ფორმაზე, სელექტივობა ნ. პენტანის იზომერიზაციის მიმართ 73,7%-ს აღწევს, ამ შემთხვევაში ნ. პენტანის კონვერსია თითქმის ორჯერ დაბალია ვიდრე $0,5\text{Pd HNaM}$ -ზე.

კატალიზატორის აქტივობაზე პალადიუმის რაოდენობის ზეგავლენის გამოკვლევისას დადგინდა, რომ კატალიზატორში 0,5% (მას) პალადიუმის შემცველობისას, იზოპენტანის გამოსავალი

მაქსიმალურია, ასევე მაღალია კატალიზატორის სელექტივობა ნ. პენტანის იზომერიზაციის მიმართ. პალადიუმის შემცველობის შემდგომი გაზრდით სელექტივობა უმნიშვნელოდ იზრდება, ხოლო იზოპენტანის გამოსავალი მცირდება. ეს შედეგები წარმოდგენილია ნახ.1-ზე.

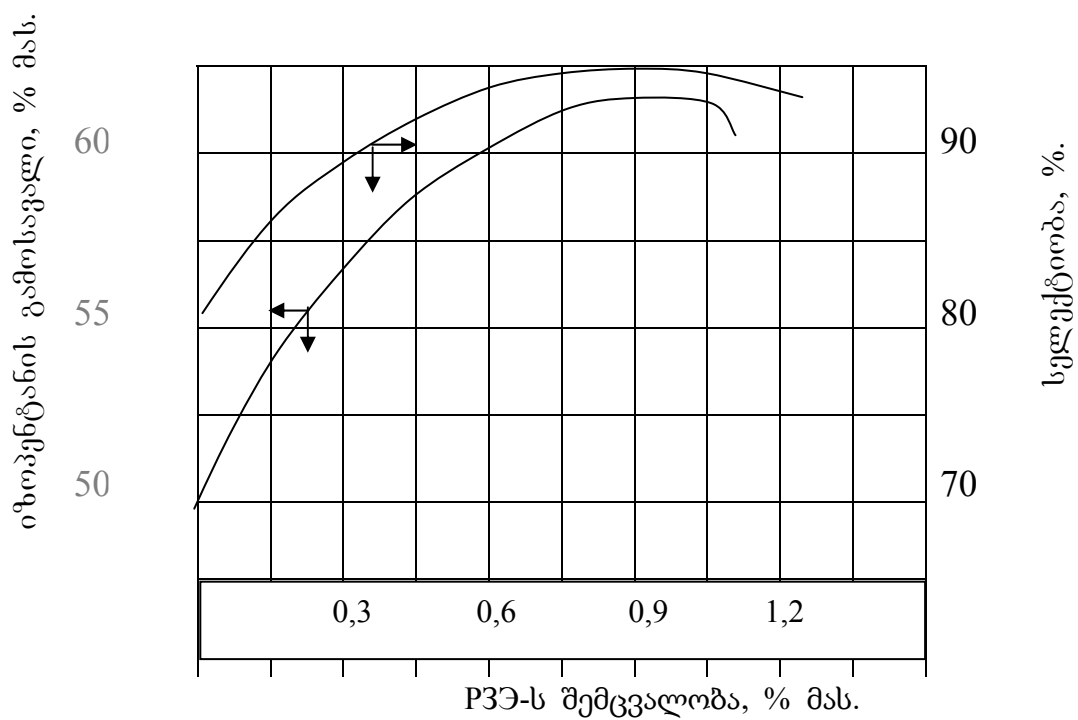


ნახ. 1 დეალუმინირებულ სინთეზურ მორდენიტზე (HNaM) დაფენილი პალადიუმის რაოდენობის გავლენა ნ. პენტანის იზომერიზაციის აქტივობაზე. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -12,7.

Pd-მორდენიტის კატალიზატორების აქტივობაზე იშვიათმიწა-ელემენტების ბუნების და რაოდენობის გავლენის დასადგენად მომზადებულ იქნა კატალიზატორები, რომლებიც პრომოტირებული იყო Pr^{+3} , Ho^{+3} , Nd^{+3} , Ce^{+3} კათიონებით. დადგენილია, რომ ლითონის ბუნება გავლენას არ ახდენს კატალიზატორების აქტივობაზე იზომერიზაციის რეაქციაში.

იშვიათმიწაელემენტების ოპტიმალური რაოდენობის დასადგენად მათი შემცველობა იცვლებოდა 0,3-1,2% (მას) ფარგლებში. როგორც ნახ. 2-დან ჩანს, იშვიათმიწაელემენტის რაოდენობის ცვლილება 0,3-დან 0,8% (მას)-მდე ხელს უწყობს იზოპენტანის გამოსავლიანობის გაზრდას 58,2-დან 64%-მდე. იშვიათმიწაელემენტის რაოდენობის შემდგომი მატება 1,2%-მდე არ ზრდის იზოპენტანის გამოსავალს. აღსანიშნავია, რომ 0,8% (მას) იშვიათმიწაელემენტის შემცველობისას კატალიზატორში, იზოპენტანის კონვერსია თითქმის უცვლელია და 65-66%-ის დონეზე რჩება, პროცესის სელექტივობა კი იზრდება 98%-მდე. პალადიუმშემცველ კატალიზატორებში მათი შეტანა, როგორც ცხრილი 3 და ნახ. 2 მონაცემები გვიჩვენებს, იწვევს გვერდითი პროდუქტების გამოსავლიანობის შემცირებას, რაც საერთო ჯამში ზრდის კატალიზატორის მაიზომერიზირებელ თვისებებს და პროცესის სელექტიურობას. იშვიათმიწაელემენტების მაპრომოტირებელი ზეგავლენა გამოწვეულია, კატალიზატორის ძლიერი და ზეძლიერი მჟაური ცენტრების (რომლებიც იკავებენ ამიაკს 400 და 500⁰ C-ზე) შემცირების გამო, რომლებზედაც მიმდინარეობს კრეკინგის რეაქციები. ამრიგდ

იშვიათმიწაელემენტების ოპტიმალური რაოდენობა კატალიზატორში 0,8%-ია.



ნახ. 2 იშვიათმიწაელემენტის რაოდენობის გავლენა პალადიუმ-
 შემცველი მორდენიტის კატალიზურ აქტივობაზე
 ნ. პენტანის იზომერიზაციის რეაქციაში (ცდის პირობები:
 $P=1$ ატ, $V=2$ სთ⁻¹, $H_2/C_5H_{12}=2$ მოლ)

ანალოგიურ გავლენას ახდენს პალადიუმის დაფენა მაღალსილიციუმშემცველ ცეოლით-ის (H₂BK) მაოზომერირებელ თვისებებზე, ხოლო იშვიათმიწაელემენტების დატანა პალადიუმთან ერთად ისე, როგორც წინა განხილულ მაგალითში, ამცირებს მის მაკრეკირებელ თვისებებს. ყველაზე მაღალი აქტივობით გამოირჩევა ცეოლითი H₂BK, რომელიც 0,5% (მას) Pd და 0,8% (მას) იშვიათმიწაელემენტს შეიცავს, ხოლო ალუმოსილიკატური მოდული 45-ის ტოლია. აღნიშნულ კატალიზატორზე 300⁰C-ზე 0,5სთ⁻¹ მოცულობითი სიჩქარის პირობებში და H₂/C₅H₁₂=2 მოლური თანაფარდობისას, პენტანის კონვერსია 60,7% აღწევს, ხოლო სელექტივობა - 93,2%-ს (ცხრილი 3).

ცხრილი 3

0,5 Pd 0,8 P3³ H₂BK ცეოლითების კატალიზური აქტივობა
 ნ.პენტანის იზომერიზაციის რეაქციაში (ცდის პირობები: 300 °C,
 V=0,5სთ⁻¹ H₂/C₅H₁₂=2)

კატალიზატორი	თანაფრ დობა SiO ₂ Al ₂ O ₃	რეაქციის პროდუქტების გამოსავალი, % მას		კონვერსია %	სელექტი- ვობა %
		იზო-C ₅	C ₁ -C ₄		
0,5Pd 0,8P3 ³ H ₂ BK	45	56,6	4,1	60,7	93,2
0,5Pd 0,8P3 ³ H ₂ BK	58	40,3	7,6	47,9	84,1

0,5Pd 0,8P3ᄁ HЦBK	180	42,6	9,2	51,8	82,2
-------------------	-----	------	-----	------	------

ამრიგად, დადგენილია, რომ ნ.პენტანის გარდაქმნა პალადიუმით მოდიფიცირებულ ბუნებრივ ცეოლითებზე მიმდინარეობს უფრო მაღალ ტემპერატურაზე, ვიდრე ამავე მეტალით მოდიფიცირებულ სინთეზურ ცეოლითებზე. პალადიუმთან ერთად იშვიათმიწაელემენტის შეტანა კლინოპტილოლითში 0,8% მას რაოდენობით იწვევს მიღებული კატალიზატორის სელექტივობის გაზრდას.

მიღებული შედეგების საფუძველზე ტექნოლოგიური თვისებების გასაუმჯობესებლად შემუშავდა კომპლექსური ცეოლითური კატალიზატორი, რომელიც შედგება 20% (0,5 Pd 0,8 P3ᄁ HЦBK) + 20% Al₂O₃ + 60% გააქტივებული გუმბრინი და შესწავლილ იქნა მასზე პირდაპირნახადი ბენზინის ვიწრო ფრაქციის (დ.დ. 65-120⁰C) იზომერიზაცია.

*2.2 სამგორი – სართიჭალის საბადოს ნავთობის
პირდაპირნახადი ბენზინის პენტან-ჰეპტანის
ფრაქციის კატალიზური იზომერიზაცია*

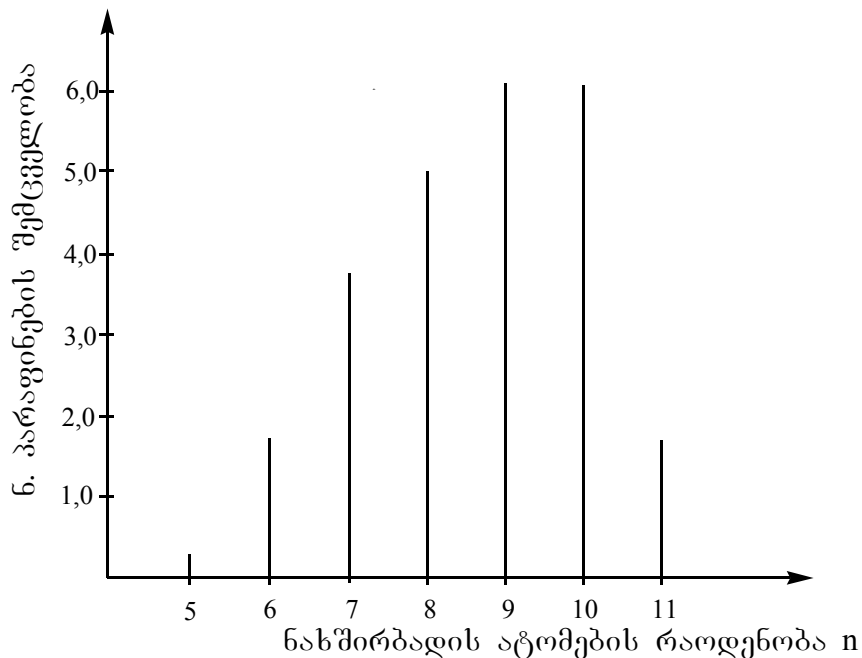
სამგორი-სართიქალის საბადოს ნავთობიდან სარექტიფიკაციო დანადგარზე APH-2-ზე (20 თეორიული თეფშით) გამოყოფილ იქნა ბენზინის ვიწრო ფრაქციები (დ.დ. 75⁰, 75-150⁰, 150-200⁰ C). განსაზრვრულია გამოყოფილი ფრაქციების სტრუქტურულ-ჯგუფური შემადგენლობა, რომელიც წარმოდგენილია ცხრილში 4.

ცხრილი 4

სამგორი-სართიქალის ნავთობის ბენზინის ვიწრო ფრაქციის სტრუქტურულ-ჯგუფური შემადგენლობა

ფრაქციის აორთქლების ზღვრები °C	d ₄ ²⁰	ფრაქციის გამოსავალი % მას.	ნახშირწყალბადების შემცველობა, %მას.				
			პარაფინული		ნაფტენური		არომატუ- ლი
			იზო-	ნ.-	C ₅	C ₆	
დ.დ. - 70	0,6781	6	29,0	66,0	1,8	2,7	0,5
70 - 150	0,7441	73	26,7	30,3	9,6	22,0	11,4
150 - 200	0,7709	21	32,8	22,5	3,2	6,3	35,2
დ.დ. - 200	0,7458	-	28,1	30,8	7,8	17,5	15,9

გამოყოფილი ფრაქციები შეიცავენ დიდი რაოდენობით პარაფინულ ნახშირწყალბადებს. სინთეზური ცეოლითის CaA საშუალებით გამოყოფილი ნ. პარაფინების ნარევის ქრომატოგრაფიულმა ანალიზმა გვიჩვენა, რომ სამგორი-სართიჭალის ბენზინის ფრაქცია (დ.დ.-200⁰C) ხასიათდება C₈-C₁₀ ნახშირწყალბადების მაღალი შემცველობით ნახ. 3



ნახ. 3 სამგორი-სართიჭალის პირდაპირნახადი ბენზინის ფრაქციაში (დ.დ.-200⁰C) ნ. პარაფინების შემცველობა.

ცხრილი 4-ის მონაცემებიდან ჩანს, რომ როგორც საწყის ფრაქციებში, ასევე მთლიანად ბენზინის ფრაქციაში (დ.დ-200⁰C) ნ.პარაფინული ნახშირწყალბადების შემცველობა ჭარბობს. ფრაქციის დაბალი ოქტანური რიცხვი (ოქტანური რიცხვი – 58) აიხსნება იმით, ნ. პარაფინების ძირითადი წილი მოდის ნ. ოქტანზე, ნ. ნონანზე და ნ.დეკანზე, რომლებიც ხასიათდებიან ოქტანური რიცხვის უარყოფითი მაჩვენებლით (ნ. ოქტანის ოქტანური რიცხვია–20, ნ. ნონანის–28). მეორე მხრივ ნაფტენურ ნახშირწყალბადებს შორის ციკლოჰექსანის ჰომოლოგების შემცველობა ჭარბობს ციკლოპენტანისას, რაც ამცირებს ბენზინური ფრაქციის ანტიდეტონაციურ მდგრადობას (ციკლოპენტანის ოქტანური რიცხვი =122, ციკლოჰექსანის ოქტანური რიცხვი =77). ამასთან ერთად ციკლოალკანებში ნახშირბადის მესამეული ატომის წარმოქმნა, ასევე იწვევს ოქტანური რიცხვის შემცირებას და მით უფრო მეტად, რაც გრძელია ალკილის რადიკალი.

სამგორი-სართიჭალის ნავთობის პირდაპირნახადი ბენზინის ფრაქციის (დ.დ.200⁰C) დენორმალიზაციის დროს ოქტანური რიცხვი იზრდება მხოლოდ 13,5 პუნქტით (58-დან 71,5-მდე), რაც, გამოწვეულია იმით, რომ იზოპარაფინული ნახშირწყალბადები ძირითადად შედგებიან მცირედ განტოტვილი ნახშირწყალბადებისაგან.

საკვლევი ბენზინის ანტიდეტონაციური მდგრადობის ასამაღლებლად აუცილებელია ჩატარდეს ბენზინის ფრაქციაში შემავალი ნ.პარაფინული ნახშირწყალბადების სელექტიური იზომერიზაცია. ცხრილში 5 წარმოდგენილია სამგორი-სართიჭალის ვიწრო ბენზინური ფრაქციის (დ.დ. 70⁰C) კატალიზური იზომერიზაციის შედეგები კომპლექსურ, მაღალსილიციუმშემცველ სინთეზური და ბუნებრივი ცეოლითების პალადიუმით მოდიფიცირებულ ფორმებზე. რეაქცია ტარდებოდა გამდინარე ტიპის დანადგარში შემდეგ პირობებში P=1ატმ; t=300-400⁰C; V=0,5სთ⁻¹; H₂/ფრაქცია = 2 მოლ.

ცხრილი 5

სართიჭალის ნავთობის ბენზინის ფრაქციის (დ.დ.70⁰C, ო.რ.-54*)

კატალიზური იზომერიზაცია

t, °C	პროდუქტის გამოსავალი, % მას			ნახშირწყალბადების ჯგუფური შემადგენლობა % მას.				ოქტანური რიცხვი	
	თხევადი კატალიზატი	აირი	კოქსი	პარაფინული		ნაფტენური			არომატული
				ნორმ.	იზო.	C ₅ +	C ₆ +		

0,5 Pd 0,8 P3Э/HCBK (კომპ.)

300	72	26	1,2	42,7	52,0	1,8	2,5	1,0	-
350	69	28	2,0	20,0	74,2	1,6	1,8	2,4	-
400	62	35	2,1	15,7	75,5	1,4	1,4	6,0	83,4

0,5 Pd 0,8 P3Э/HNaM (კომპ.)

300	73	25	1,0	45,0	49,2	1,8	2,6	1,2	-
350	70	28	1,4	32,6	61,0	1,8	2,4	2,0	-
400	62	35	0,6	18,2	74,6	1,5	1,6	4,0	81,2

0,5 Pd 0,8 P3Э/HKлT (კომპ.)

300	80	18	0,8	58,2	36,6	1,8	2,8	0,5	-
350	76	22	1,2	48,6	45,0	1,8	2,6	1,8	-
400	69	28	1,6	19,2	73,0	1,6	2,0	4,0	80,6

* - ოქტანური რიცხვი, კვლევითი მეთოდი.

როგორც ცხრილი 5-დან ჩანს ყველა კატალიზატორი ხასიათდება მაღალი იზომერიზაციის უნარით. კატალიზატის ოქტანური რიცხვი იზრდება 26,6–29,4 პუნქტით. კატალიზატორი 0,5Pd 0,8P3Э HKлT ავლენს შედარებით დაბალ აქტივობას იზომერიზაციის რეაქციაში. დადგენილია, რომ ამ კატალიზატორზე ნაკლები რაოდენობის აირი მიიღება, ხოლო თხევადი კატალიზატის გამოსავალი მაქსიმალურია.

2.3 პენტან-ჰექსანის ფრაქციის იზომერიზაცია რკინის

იონებით მოდიფიცირებულ ბუნებრივ ცეოლითზე

აღსანიშნავია, უკანასკნელ პერიოდში მთელ მსოფლიოში მიმდინარეობს კვლევები პარაფინების იზომერიზაციის პროცესების გასაუმჯობესებლად, განსაკუთრებით ეს ითქმის აშშ-ს ფირმების მისამართ. პერიოდულ ლიტერატურაში წარმოდგენილია ახალი პატენტები, რომლებიც ითვალისწინებს კატალიზატორების მაიზომერიზებელი თვისების გაუმჯობესებას სხვადასხვა ფიზიკური მეთოდების გამოყენებით, ასე მაგალითად ნაშრომში [62]. პარაფინების იზომერიზაციის პროცესის კატალიზატორი წინასწარ დამუშავებული იყო რენტგენის სხივებით, ეს უკანასკნელი ხელს უწყობს 10-12 წვერიანი ციკლის შემცველი ფორმის ფორმირებას. მოწოდებულია პარაფინული ნახშირწყალბადების კონვერსის კატალიზატორი [63], რომელიც დამზადებულია ალუმინის ჟანგის საფუძველზე. მასზე დაფენილია ფიდელ კრაფტის რეაქციის კომპონენტი ან პლატინის ჯგუფის მეტალი. ასეთი კატალიზატორი ეფექტურია C_4-C_7 ალკანების გარდაქმნის პროცესში, ზოგ შემთხვევაში [64] იზომერიზაციის პროცესის რეგულირებისთვის გამოიყენება კატალიზატორთან ერთად აზოტშემცველი ნივთიერებების შეფრქვევა, კერძოდ მეოთხეული ბუთილამინის, რაც იძლევა შესაძლებლობას დაწეულ იქნას იზომერიზაციის ტემპერატურა. ამას გარდა ასეთი მოდიფიცირება იწვევს სელექტივობის ამაღლებას და ზრდის კატალიზატორის მდგრადობას

გოგირდის მიმართ. მოწოდებულია პროცესი $C_5 - C_6$ პარაფინების იზომერიზაციისათვის [65], რომლის დროსაც იზომერიზაციის კატალიზატორთან ერთად გამოიყენება წყალბადის შემცველი გაზის ნაკადის წნევა, რაც ხელს უწყობს იზომერიზაციის პროცესის ოპტიმიზაციას. აღსანიშნავია ისიც, რომ მრავალი კვლევითი სამუშაო ეძღვნება ხელოვნური საწვავის მიღებას ნახშირბადის მონოოქსიდის ჰიდრირებით [66-69]. ფიშერ-ტროპშის რეაქციის შედეგად მიიღება ნახშირწყალბადური ნარევი, რომელიც გარკვეული მოდიფიკაციით შესაძლებელია გამოყენებულ იქნას საწვავად. უნდა აღინიშნოს, რომ ფიშერ-ტროპშის სინთეზში გამოიყენება რკინის კატალიზატორები, მათ შორის რკინა დაფენილი ცეოლით L-ზე [70-71]. რკინის კატალიზატორებზე შესწავლილია ნახშირბადის მონო და დიოქსიდის ნარევის ერთობლივი ჰიდრირება [72]. თუმცა ძირითადად მაინც ფიშერ-ტროპშის რეაქციაში გამოიყენება კობალტის და მისი სხვადასხვა ნაერთების შემცველი კატალიზატორები, რომელსაც გარკვეული ყურადღება ექცევა [73-76].

განსაკუთრებული ყურადღება ექცევა სინთეზური საწვავის მიღების პროცესში პარაფინების იზომერიზაციის კატალიზატორების გამოყენებას, ამასთან ერთად მნიშვნელობა აქვს სხვადასხვა ტექნოლოგიური ხერხების ცვლილებასაც მაგ. მემბრანული რეაქტორის გამოყენებას [77]. საწვავის მიღების პროცესში გამოიყენება აგრეთვე გრძელჯაჭვიანი ნ. პარაფინების ჰიდროკრეკინგისა და ჰიდროიზომერიზაციის პროცესები [78-79].

სამგორი-სართიქალის ნავთობის პენტან-ჰექსანის (60-68⁰C) ფრაქციის კატალიზური იზომერიზაცია ჩატარდა Fe⁺³ იონებით მოდიფიცირებულ ბუნებრივ ცეოლითზე-კლინიპტილოლითზე, ექსპე-რიმენტის შედეგები წარმოდგენილია ცხრილში 6. კატალიზატის და საწყისი პენტან-ჰექსანის ფრაქციის ქრომატოგრაფიული ანალიზის შედეგების საფუძველზე დადგენილია, რომ 350⁰C ტემპერატურაზე და რეაგენტის 2სთ⁻¹ მოცულობითი სიჩქარის დროს ნ.ჰექსანის გარდაქმნა იზოჰექსანებში ხდება 62%-ით. კატალიზატორი ხანგრძლივი დროის განმავლობაში (250სთ) ინარჩუნებს მაღალ აქტივობას, ხოლო კოქსის წარმოქმნა უმნიშვნელოა. შემცირებული აქტივობის აღდგენა ადვილად ხორციელდება ჟანგვითი რეგენერაციით და შემდგომ კატალიზატორზე წყალბადის გატარებით ან დაბალმოლეკულური ნ. პარაფინული ნახშირწყალბადის (მაგ. ნ. პენტანის) თანაობისას.

ცხრილი 6

C₆ ნახშირწყალბადების შემცველობა ბენზინური ფრაქციის (ტემპერატურა-350⁰C) კატალიზური იზომერიზაციის შემდეგ

ნახშირწყალბადები ს დასახელება	საწყისი ფრაქციის შემად- გენლობა %	კატალიზატის შემადგენლობა სხვადასხვა მოცულობით სიჩქარეზე				
		0,2	0,4	0.8	1,6	2,0
ნ. ჰექსანი	50	10	13	16	18	19
2- მეთილპენტანი	26	38,5	38	37,5	37	37
3- მეთილპენტანი	21	32,5	32	31,5	31	31
2,3დიმეთილბუთან ი	2	10	9	8	7,5	7
2,2დიმეთილბუთან ი	1	9	8	7	6,5	6

მიღებული კატალიზატების ანტიდეტონაციურ თვისებებზე გამოცდისას მათი ოქტანური რიცხვები 4-8 ერთეულით გაიზარდა (მოტორული მეთოდით).

2.4 ქსილიდინების და გააბსოლუტურებული სპირტების საფუძველზე ანტიდეტონაციური კომპოზიციების მომზადება

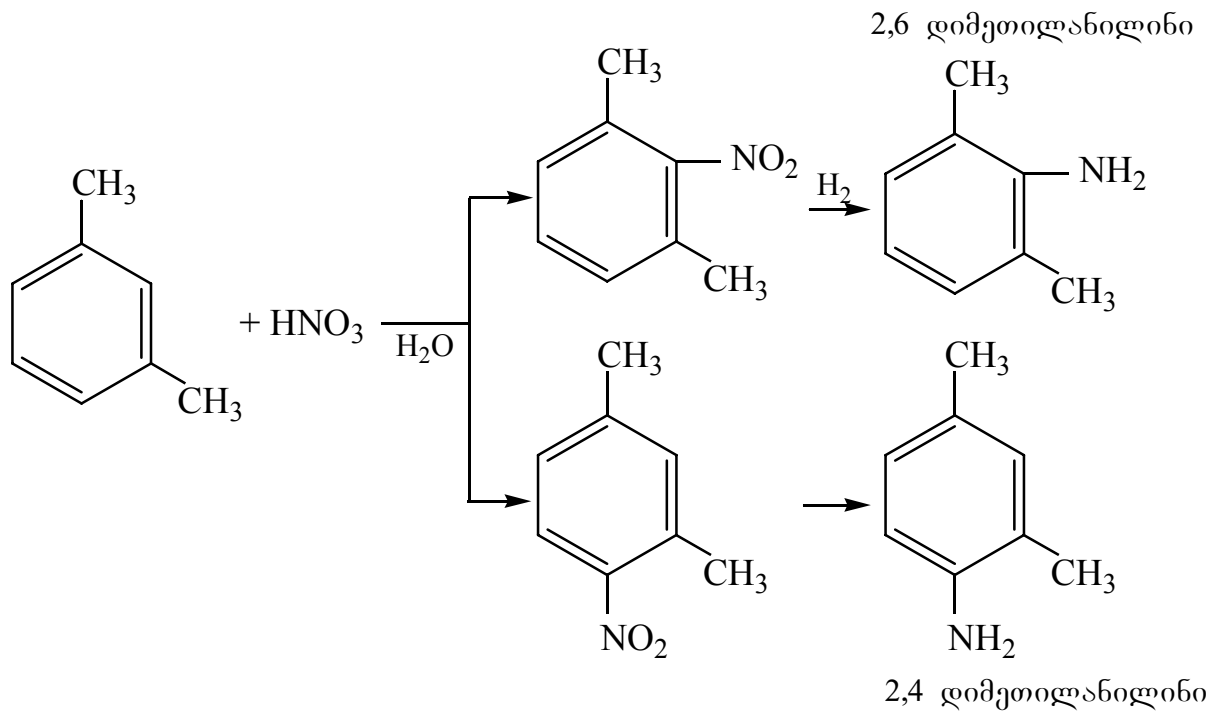
ცნობილია, რომ ჟანგბადშემცველი დანამატები გამოიყენება ბენზინების სრული წვის უზრუნველსაყოფად, გარდა ამისა, აუმჯობესებენ რა საწვავის ეკოლოგიურ მახასიათებლებს, ისინი შედარებით ნაკლებად ამაღლებენ საწვავის ანტიდეტონაციურ მახასიათებლებს, ვიდრე მეტალშემცველი დანამატები. ჩვეულებრივ ჟანგბად შემცველ დანამატებად გამოიყენებიან აბსოლუტური სპირტები და ეთერები. ერთ-ერთი ცნობილი დანამატია მეთილმესამეული ბუთილის ეთერი (MTBE). ბენზინებში მისი 15%-ის დამატება იწვევს ოქტანობის ზრდას 4-6 ერთეულით. ამასთან ერთად მკვეთრად უმჯობესდება წვის ხარისხი. ასევე გამოიყენება ეთილმესამეული ბუთილის ეთერი (ETBE), რომელიც შედარებით ნაკლებად ეფექტურია. წვის გაუმჯობესებასთან ერთად იზოპროპილის და დიიზოპროპილის გააბსოლუტურებული ეთერები, მცირედ, რამოდენიმე ერთეულით ამაღლებენ ოქტანურ რიცხვს.

აღსანიშნავია, რომ ანტიდეტონაციური კომპოზიციებში ძირითადად გამოიყენება აბსოლუტური ეთილის (C_2) და მეთილის სპირტები (C_1). უკანასკნელ ხანს ამავე მიზნებისათვის იყენებენ C_3 - C_6 სპირტებსაც. ეს უკანასკნელი დიდი რაოდენობითაა შაქრის ჭარხლის გადამუშავების კუბურ ნარჩენში (10-12%) და შედარებით იაფია. ნათელია, რომ სპირტების გააბსოლუტურების პროცესისათვის

გარდაუვალია გარკვეული დანახარჯები, მთლიანობაში სადღეისოდ, 1ლ გააბსოლუტურებული სპირტების (C_1, C_2) ღირებულება არ აღემატება 1 დოლარს, ხოლო კუბური ნარჩენის გამოხდით მიღებული სპირტების საბითუმო ღირებულება კი დაახლოებით 15-20 ცენტს აღწევს. ასეთი ფასები მისაღებია მაღალოქტანური ბენზინის კომპაუნდირების პროცესისათვის. საყურადღებოა ის ფაქტიც, რომ ლათინური ამერიკის ქვეყნებში ფართოდ გამოიყენება შაქრის ლერწმის გადამუშავებით მიღებული სპირტები, რომლებიც გააბსოლუტურების პროცესის შემდეგადაც ხელმისაწვდომი ფასით გამოირჩევიან. ანტიდტონაციურ კომპოზიციებში მათი წილი 30%-ს ("გაზოხოლი") შეადგენს. ზემოთ აღნიშნულის გამო მიზანშეწონილად მიგვაჩნია მრავალფუნქციონალური დანამატის შექმნა, რომელიც ოქტანური რიცხვის მომატებასთან ერთად (ქსილიდინები) გააუმჯობესებენ წვის ხარისხს (აბსოლუტური სპირტი). ამასთან ერთად ოქტანობის მასტაბილიზებელ კომპონენტად შესაძლებელია იზომერიზატის გამოყენებაც.

ჩვეულებრივ ორკომპონენტიანი თხევადი რაკეტული საწვავი შედგება დამჟანგველისაგან (აზოტის ოქსიდებით კონცენტრირებული აზოტმჟავა) და საწვავისაგან, რომელიც თავის მხრივ წარმოადგენს ტრიეთილამინისა და ქსილიდინების ნარევს. სერთოდ საწვავის თვითაალების მაჩვენებლის მხრივ დიდი მნიშვნელობა აქვს მეთილის ჯგუფების განლაგებას არომატულ ბირთვში ამინო ჯგუფის მიმართ. ყველაზე ადვილად თვითაალებიან მეტაქსილიდინები. ისინი მიიღებიან მეტაქსილოლის ნიტრირებით და მიღებული

ნიტრონაერთის შემდგომი აღდგენით. ამ შემთხვევაში მიიღება მხოლოდ ორი იზომერი



აღნიშნული ტექნიკური ნარევი ქსილიდინებისა (2,6- და 2,4 დიმეთილანილინი) ძირითადად გამოიყენება რაკეტულ საწვავში 98%-იან აზოტმჟავასთან ერთად (უკანასკნელი წარმოადგენს დამჟამგველს). ქსილიდინის ოქტანური რიცხვი ანილინთან შედარებით 1,4-ჯერ მეტია ანუ დაახლოებით 106-108 ერთეულია, რაც იძლევა შესაძლებლობას მის გამოყენებას ანტიდეტონაციური დანამატის სახით.

ქსილიდინებს იყენებდნენ საავიაციო ბენზინების დანამატად, თუმცა გასული საუკუნის 60-იანი წლების შემდეგ მისი გამოყენება შეიზღუდა. ამჟამად, ჟანგბადშემცველი დანამატებთან ერთად (MTBE-მეთილმესამეული ბუთილის ეთერი) კვლავ დაიწყეს მ-ქსილიდინის

გამოყენება მაღალოქტანური დანამატის კომპოზიციებში. მ-ქსილიდინი ანუ დიმეთილანილინი წარმოადგენს ამინის რიგის არამეტალურ ანტიდეტონატორს. ქსილიდინის შეტანით ბენზინებში, ოქტანობის მომატების ეფექტურობა შემდეგია: 50-70 ოქტანური რიცხვის ბენზინებზე ერთი მოცულობითი პროცენტი ქსილიდინის დამატებისას ოქტანური რიცხვის მაჩვენებელი იზრდება 4-5 პუნქტით, ხოლო 90 ოქტანობის შემთხვევაში 2-3 პუნქტით. ქსილიდინის დამატება დაშვებულია მხოლოდ სამ მოცულობით პროცენტამდე, რაც 50-76 ოქტანობის ბენზინის შემთხვევაში იწვევს ოქტანური რიცხვის 12-15 პუნქტით გაზრდას. ამასთან ერთად აღსანიშნავია, რომ მ-ქსილიდინი წარმოადგენს კაუჩუკის პოლიმერიზაციის სტაბილიზატორების სინთეზის ძვირფას ნედლეულს.

ზემოთ აღნიშნულის გამო მ-ქსილიდინის გამოყოფა მისი იზომერებისაგან მნიშვნელოვანია, როგორც პრაქტიკული ისე თეორიული თვალსაზრისითაც.

«სამინიდან» ქსილიდინების ფრაქციის გამოყოფა ჩატარდა მისი ფრაქციონირებით დაბალ წნევაზე (10 მმ. სვ.) და მიღებული ქსილიდინების ფრაქცია დაყოფილ იქნა პერკოლაციის მეთოდით, ბუნებრივი და მჟავით მოდიფიცირებული კლინოპტილოლითის მეშვეობით. მიღებული შედეგები წარმოდგენილია ცხრილში 7.

ქსილიდინების კონცენტრატის დაყოფა ბუნებრივი და მჟავით
მოდიფიცირებულ კლინოპტილოლითზე

ქსილიდინების იზომერების დასახელება	იზომერების შემცველობა ადსორბენტზე დაყოფის შემდეგ, % მას.				
	იზომერების შემცველობა საწყისი ქსილიდინების ნარევიში	KJIT		HKJIT	
		არაადსორ- ბირებული ფრაქცია	ადსორბირე- ბული ფრაქცია	არაადსორ- ბირებული ფრაქცია	ადსორბირე- ბული ფრაქცია
2,5- დიმეთილ - ანილინი	26,8	29,0	22,5	23,2	33,0
2,4- დიმეთილ - ანილინი	47,6	67,5	8,6	72,4	5,4
2,6- დიმეთილ - ანილინი	25,6	3,5	69,0	4,4	61,7
ფრაქციის გამოსავა ლი	–	66,2	33,8	63,0	37,0

როგორც ცხრილი 7 ჩანს, 2,4-დიმეთილანილინების კონცენტრაცია არაადსორბირებულ ფრაქციებში გაიზარდა 67,5%-დან 72,4%-მდე. დესორბატში 2,6-დიმეთილანილინის კონცენტრაცია 85,2% და 90,6%-ს შეადგენს, რაც აიხსნება უკანასკნელის მაღალი პოლარობით და მისი ძლიერი ურთიერთქმედებით ადსორბენტის ზედა-პირთან, სხვა იზომერებისგან განსხვავებით.

გამოყოფილი 2,4-დიმეთილანილინის კონცენტრატისა და სპირტის ნარჩენის (პროპანოლი-ბუთანოლის ფრაქცია) გააბსოლუტურების შემდეგ მომზადდა კომპოზიციები, რომლებიც ემატებოდა შესაბამის ბენზინებს და იზომერიზატებს. ცხრილში 8 ჩანს, რომ აღნიშნული დანამატები 6-8 ერთეულით ამაღლებს ბენზინების ოქტანურ რიცხვს.

ცხრილი 8

ქსილიდინების და გააბსოლუტურებული სპირტული ნარჩენები კომპაუნდირებული ბენზინების ოქტანური რიცხვი

კომპოზიცია ქსილიდინი, % მოც. + გააბსოლუტურებული ნარჩენი 15% მოც.	ოქტანური რიცხვი	
	საწყისი ბენზინი	კომპოზიციის დამატების შემდეგ

2	64	76
1,5	66	76
1	68	76
1,5	76	91
2	76	92
1	92	95
1	95	98

თავი 3

ექსპერიმენტული ნაწილი

3.1. ექსპერიმენტული დანადგარის აღწერა და მიღებული შედეგების დამუშავება

ცდები ტარდებოდა ნაკადური ტიპის დანადგარზე (სურ.3) სადაც რეაქტორად გამოყენებული გვექონდა კვარცის მილი დიამეტრით 28 მმ, რომელშიც კოაქსიალურად მირჩილული იყო თერმოწყვილის უბე დიამეტრით 5 მმ. სინთეზური ცეოლითების კატალიზატორებად გამოყენების შემთხვევაში, კატალიზატორებს ჰქონდათ ცილინდრული ფორმა ზომით 3 x 3 მმ, ხოლო ბუნებრივი ცეოლითები იმავე ზომით გამოიცრებოდა შესაბამისი საცრებიდან (2,5 – 3მმ). კატალიზატორების ფენის სიგრძე 10-12სმ ფარგლერში მერყეობდა. რეაქტორი მოთავსებული იყო ღუმელში, რომელიც რეგულირდებოდა თერმორეგულატორით. ტემპერატურის რეგულირება $+1^{\circ}\text{C}$ სიზუსტით ხორციელდებოდა. გამოყოფილი აირები გროვდებოდა გაზომეტრში, რომელიც შევსებული იყო სუფრის მარილის ნაჯერი ხსნარით. საცდელი ნახშირწყალბადი ან ბენზინის ფრაქციები რეაქტორში მიეწოდებოდა ტუმბოთი. მათ ასაორთქლებლად კატალიზატორის ფენის თავზე მოთავსებული იყო კვარცის ბურთულები. ცდები ტარდებოდა 280 – 400⁰C

ტემპერატურის და 0,2-2 სთ⁻¹ მოცულობითი სიჩქარის ფარგლებში. მოცულობითი სიჩქარე გამოითვლებოდა ფორმულით

$$W = \frac{V_{\text{ნახ}}}{V_{\text{კატ}} \tau}, \text{ სთ}^{-1}$$

სადაც $V_{\text{ნახ}}$, $V_{\text{კატ}}$ – შესაბამისად ნახშირწყალბადის (ბენზინის ფრაქციის) და კატალიზატორის მოცულობებია, მლ, τ – ცდის ხანგრძლივობა, სთ.

გამოყოფილი აირის მოცულობის გადაანგარიშება ნორმალური პირობებისათვის წარმოებდა შემდეგი ფორმულით

$$V_0 = \frac{V (p-m)273}{760 (273+t)}$$

სადაც V_0, V – შესაბამისად აირის მოცულობებია ნორმალურ და ცდის პირობებში

p – წნევა ცდის პირობებში მმ.ვრცხ.სვ.

m – წყლის ორთქლის დრეკადობა აირის t -ტემპერატურისას

t – აირის ტემპერატურა °C

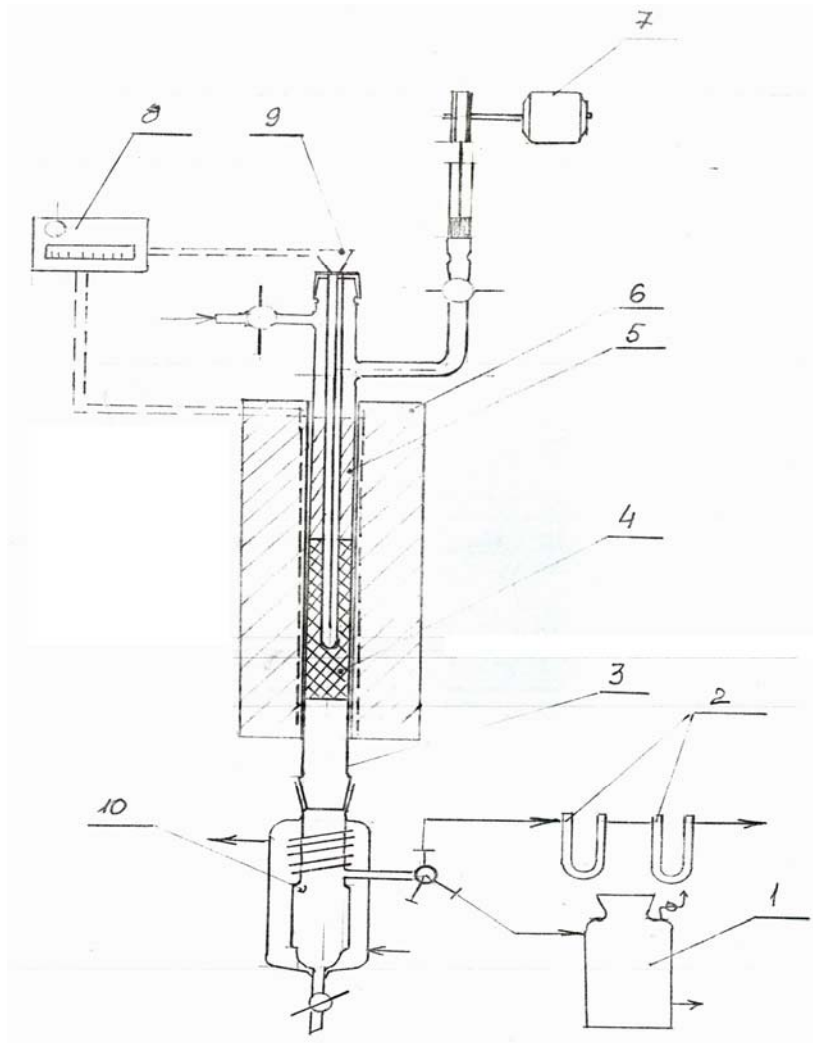
კატალიზატორების აღსადგენად და კოქსის მასის განსაზღვრისათვის, კოქსის გამოწვას ვაწარმოებდით ჰაერის ნაკადით (350 მლ/წთ), 500-550°C-ზე გამოყოფილი აირები თანმიმდევრულად ტარდებოდა U –ს მაგვარ მილში, რომლებშიც ჩატვირთული იყო უწყლო კალციუმის ქლორიდი (წყლის ორთქლის მოსაცილებლად) და ასკარიტი (ნახშირჟანგის შთანსათქმელად).

კოქსის შემცველობას კატალიზატორში ვანგარიშობდით ფორმულით:

$$m_{\text{კოქს.}\%} = \frac{12 m_{\text{ასკ.}}}{44 m_{\text{კატ.}}} 100$$

სადაც $m_{\text{ასკ}}$, $m_{\text{კატ}}$ – შესაბამისად ასკარიტიანი მილაკის ნამატის და კატალიზატორის მასაა, გრ-ში.

12; 44 – ნახშირბადის და ნახშირბადის II დიოქსიდის, მოლური მასები, გრ/მოლ.



ნახ. 4 ნაკადური ტიპის დანადგარის სქემა: 1. გაზომეტი, 2. U – მაგვარი მილაკები უწყლო კალციუმის ქლორიდით და ასკარიტით, 3. რეაქტორი, 4. კატალიზატორი, 5. კვარცის ბურთულები, 6. ღუმელი, 7. დოზატორი, 8. თერმორეგულატორი, 9. თერმოწვილი, 10. მიმღები.

თხევადი კატალიზატის, აირის და კოქსის მასების განსაზღვრის შემდეგ ყველა ცდისათვის დგებოდა მატერიალური ბალანსები.

3.2. კვლევის ობიექტების დახასიათება

საწყის ნივთიერებებად კატალიზური იზომერიზაციის რეაქციებში გამოყენებული იყო ნ. ჰექსანი და სამგორი-სართიქალის ნავთობის ბენზინის ვიწრო ფრაქცია დ.დ.-70⁰C, ოქტანური რიცხვი-54.

ნ. ჰექსანი “ყ” მარკის (TY 6-09-3375-78) დამუშავებული იქნა გოგირდმჟავათი ($d = 1,84$) მანამდე, სანამ ახალი ულუფით დამუშავებისას მჟავური ფენის ფერი სუსტი მოყვითალო გახდებოდა, ამის შემდეგ ნახშირწყალბადური ფენა ირეცხებოდა 2%-იანი ნატრიუმის ტუტის ხსნარით და შემდეგ გამოხდილი წყლით ნეიტრალურ რეაქციამდე. ნახშირწყალბადს ვაშრობდით CaCl_2 -ზე და შემდეგ ვხდიდით 40 თეორიული თეფშის მქონე სარექტიფიკაციო დანადგარზე. მიღებული ნ. პენტანი ხასიათდებოდა შემდეგი მაჩვენებლებით: დუდილის ტემპერატურა 69 - 70⁰ C, d_{40} -0,6205 გრ/10³, n_D^{20} -1,3758.

სამგორი-სართიქალის ნავთობიდან ბენზინის ვიწრო ფრაქცია დ.დ.-70⁰C გამოყოფილი იქნა 20 თეორიული თეფშის მქონე სარექტიფიკაციო დანადგარზე APH -2-ზე. გამოყოფისას ფლეგმური რიცხვი 1 : 5 შეადგენდა. მომდევნო ფრაქციასთან ტემპერატურის გადაფარვის ინტერვალი +6⁰C-ს შეადგენდა. გამოყოფილი ფრაქციის მახასიათებლები წარმოდგენილია ცხრილში 4.

ქსილიდინების ფრაქცია გამოყოფილი იყო არაკონდიციური რაკეტული საწვავიდან “სამინი“-დან ჩვეულებრივი გამოხდით ვაკუუმში.

3.3. კატალიზატორების მომზადება

ბუნებრივი ცეოლიტების კლინოპტილოლითის (მეგვის საბადო, ცეოლიტის შემცველობა 96%), მორდენიტშემცველი ტუფის (რატევანის საბადო, ცეოლიტის შემცველობა 65%) და სინთეზური ცეოლიტების, მორდენიტის და LKB -ს დეკათიონირებულ-დეალუმინირებული ფორმები მიღებული იყო საწყისი ნიმუშების 1 N მარილმჟავის ხსნარით, ოთახის ტემპერატურაზე დამუშავებით, მუდმივი მორევის პირობებში. ქლორ-იონების მოცილების შემდეგ (უარ-ყოფითი რეაქცია Ag^+ იონზე) ვაშრობდით ჯერ ოთახის ტემპერატურაზე შემდეგ 350°C -ზე 3სთ-ის განმავლობაში.

პალადიუმით და იშვიათმიწაელემენტებით მოდიფიცირებული მონო და ბიმეტალცეოლიტური კატალიზატორები ნ.პარაფინული ნახშირწყალბადების იზომერიზაციისათვის მზადდებოდა შესაბამისი ცეოლიტების დეკათიონირებულ-დეალუმინირებული ფორმებიდან, ჯერ იშვიათმიწაელემენტების ნიტრატების 1%-იანი ხსნარით გაჟღენთვით, ხოლო შემდეგ გამოთვლილი რაოდენობის პალადიუმის ქლორიდს უმატებდით 25 მლ გამოხდილ წყალს 2,1 – 2,2 მლ კონცენტრირებულ მარილმჟავას ($d = 1,17\text{გრ/სმ}^3$) და ვადულებდით 2 სთ-ის განმავლობაში გამჭვირვალე ხსნარის მიღებამდე, ყინულისა და მარილის ნარევით გაცივების შემდეგ ვუუმატებდით წინა ეტაპზე მიღებულ იშვიათმიწაელემენტით მოდიფიცირებულ ცეოლიტის წონაკს. შემდგომ მუდმივი მორევის პირობებში წვეთ-წვეთობით უმატებდით 25 მლ 40%-იან ფორმალინის ხსნარს ამ პირობებში ვა-

ყოვნებით 1სთ-ის განმავლობაში. ფორმალინის რაოდენობას ვიღებდით იმ ანგარიშით, რომ 1გ პალადიუმზე მოდიოდა 0,6-0,75გ ფორმალდეჰიდი. 1სთ-ის დაყოვნების შემდეგ მუდმივი მორევით და გაცივებით უმატებდით ასევე წვეთ-წვეთობით 25 მლ წყალში გახსნილ 25 გ KOH –ის ხსნარს, ისე რომ ნარევის ტემპერატურა არ აღემატებოდა 5⁰C-ს. KOH-ის ხსნარის რაოდენობა ემატებოდა ისე, რომ ყოველ 1გ პლატინაზე მოდიოდა 3,5-4 მლ ხსნარის რაოდენობა. ტუტის ხსნარის სრულად დამატების შემდეგ ხსნარის რეაქციას ვამოწმებდით ლაკმუსზე, რეაქცია იყოს ტუტე, წინააღმდეგ შემთხვევაში უმატებდით ტუტის ხსნარს. ამის შემდეგ ნარევს ვაცხელებდით 30 წთ-ის განმავლობაში წყლის აბაზანაზე 60⁰C-ზე და კვლავ ვამოწმებდით ლაკმუსით, რეაქცია იყო ტუტე. შემდეგ ნარევს ვუმატებდით დისტილირებულ წყალს და ვამჟავებდით მარილმჟავით მჟავე რეაქციამდე კონგოზე. 30 წთ-ის შემდეგ კვლავ ვამოწმებდით კონგოთი (წინააღმდეგ შემთხვევაში ისევ ვუმატებდით მარილმჟავას). ნარევს ვეავსებდით თბილი (60⁰C) წყლით და ვტოვებდით ერთი დღე-ღამის განმავლობაში, მიღებულ კატალიზატორს ვრეცხავდით ქლორ-იონების სრულ მოცილებამდე.

გაფილტვრის შემდეგ მიღებული კატალიზატორის მასას (სინთეზური ცელიტების შემთხვევაში) შემკვრელის სახით ვუმატებდით მჟავით გააქტივებულ გუმბრინს ან ასკანგელს, (5%-ის ოდენობით კატალიზატორის საერთო მასიდან) და ვამზადებდით 3 x 3მმ ცილინდრის გრანულებს, ოთახის ტემპერატურაზე გამრობის შემდეგ, ვახურებდით 350⁰C –ზე 4სთ-ის განმავლობაში ჰაერის

ნაკადში ($V= 2$ ლ/წთ). ცდების დაწყების წინ კატალიზატორებს აღვადგენდით წყალბადის ნაკადში $380-420^{\circ}\text{C}$ -ზე 10-სთ-ის განმავლობაში. წყალბადის მიწოდების სიჩქარე 3ლ/სთ შეადგენდა.

3.4. ანალიზის მეთოდები

3.4.1. კატალიზატორების აქტიური კომპონენტების ანალიზი

პალადიუმის განსაზღვრა კატალიზატორში. 0,3-0,4გ აქატის სანაყში წვრილად დაფხვნილ კატალიზატორს 4 სთ-ის განმავლობაში მუფელის ღუმელში ახურებდნენ 800°C -ზე წონიან $0,0002\text{გ}$ -ის სიზუსტით და რაოდენობრივად გადააქვთ ქიმიურ ჭიქაში. ჭიქაში ნიმუშს უმატებენ 10მლ მჟავათა ნარევის, რომელიც შედგება 2,4 მოლი HCl -ის 2,3 მოლი HClO_4 -გან, მორევის შემდეგ ნარევის ფილტრავენ, ფილტრატი გადააქვთ 25 მლ საზომ კოლბაში, ფილტრზე დარჩენილ წონაკს რეცხავენ 2-ჯერ, 5-5 მლ გამოხდილი წყლით, ნარევის უმატებენ ფილტრატს, მიღებულ ნარევის უმატებენ 2მლ კალიუმის 2 ქლორიდის რეაგენტს და მიღებულ ნარევის ავსებენ ჭდემდე გამოხდილი წყლით. 20 წთ-ის შემდეგ ზომავენ ოპტიკურ სიმკვრივეს 670ნმ -ზე. კალიუმის ქლორიდის რეაგენტი მზადდებოდა 10გრ კალიუმის ქლორიდის გახსნით 77 მლ კონცენტრირებულ მარილმჟავაში.

პალადიუმის კონცენტრაციას ხსნარში პოულობენ საკალიბრო გრაფიკიდან.

პალადიუმის შემცველობას კატალიზატორში გამოთვლიან ფორმულით

$$X = \frac{C \cdot 25}{m_6} \cdot 100$$

სადაც C – საკალიბრო გრაფიკიდან ნაპოვნი პალადიუმის კონცენტრაცია გ/მლ.

m_6 – ნიმუშის წონაკი, გ.

იშვიათმიწა ელემენტების ანალიზი. წვრილად დაფხვნილ კატალიზატორის ნიმუშის წონაკს დაამუშავენ ცხელი კონცენტრირებული გოგირდმჟავათი ($\rho=1,814-1,824$ გ/სმ) მუდმივი მორევის პირობებში. შემდეგ განაზავებენ გამოხდილი წყლით (1:1) და ფილტრავენ მინის ფილტრზე, ნალექს რეცხავენ ცხელი გამოხდილი წყლით და ფილტრატს უმატებენ გოგირდმჟავიან ხსნარს. მიღებულ ხსნარს ამუშავენ $(NH_4)_2S$ -ის ხსნარით. NH_4Cl -ის ამიაკური ხსნარის თანაობისას ($pH=9$) ხსნარს აცხელებენ $60^{\circ}C$ -მდე და ფილტრავენ. ნალექს რეცხავენ შემჟავებული წყლით. ფილტრატს აზავებენ წყლით ისე, რომ ფილტრატის ყოველი 60 სმ დაახლოებით 1გ იშვიათმიწა ელემენტს შეიცავდეს, ხოლო მჟავის რაოდენობა არ აღემატებოდეს დაახლოებით 0,5 N-ს. ხსნარს აცხელებენ კვლავ $60^{\circ}C$ -მდე და იშვიათმიწაელემენტებს ლექავენ მჟაუნმჟავას გამოყენებით. მჟაუნმჟავას იღებენ იმ ანგარიშით, რომ ხსნარის ყოველ 100 სმ

მოდით 3 გრ მჟაუნმჟავა. ნალექს ტოვებენ ერთი დღე-ღამის განმავლობაში. შემდეგ ფილტრავენ და ნალექს რეცხავენ ცხელი ოდნავ შემჟავებული წყლით. აშრობენ და ახურებენ, აცივებენ და წონიან ანალიზურ სასწორზე. იშვიათმიწაელემენტის შემცველობა კატალიზატორის ნიმუშში გამოითვლება შემდეგი ფორმულით

$$X_{\text{კატ},\%} = \frac{m_p M_{\text{O}_2}}{m_{\text{კატ}} M_{\text{O}_2}} 100 \%$$

სადაც m_p , $m_{\text{კატ}}$ - შესაბამისად, ტიგელზე დარჩენილი (გახურების შემდეგ) ნალექის და აღებული კატალიზატორის ნიმუშის წონაა გ.
 M_{O_2} , M_{O_2} - შესაბამისად იშვიათმიწაელემენტების და მისი ოქსიდის მოლური მასებია.

კატალიზატორების პროცენტული მჟავიანობის განსაზღვრა. 0,25-0,1მმ ზომის კატალიზატორის ფრაქცია 2სთ-ის განმავლობაში ხურდებოდა 500-550⁰C-ზე. მიღებული ნიმუშების 3-3 გრამს ათავსებენ ოთხ კონუსურ კოლბაში კარგად მოხეხილი საცობებით. თითოეულ კოლბას უმატებენ 50 მლ 0,1 N ნატრიუმის ქლორიდის წყალხსნარს. ორ კოლბაში გარდა ამისა უმატებენ 10 მლ 0,2 N ნატრიუმის ფტორიდის წყალხსნარს. კოლბის შემცველობებს 1სთ-ის განმავლობაში ანჯღრევენ მექანიკურ საანჯღრეველაზე. შემდეგ ხსნარს გადმოსახამენ და ფილტრავენ. თითოეული ფილტრატიდან იღებენ პიპეტით ნიმუშს და ტიტრავენ ტუტით, ფენოლფტალეინის თანაობისას. იმ ხსნარების გატიტვრას, რომელშიც დამატებული იყო მხოლოდ ნატრიუმის ქლორიდი, საზღვრავენ კატალიზატორის

საერთო მჟავიანობას, ხოლო იმ ხსნარებში, რომლებშიც დამატებული იყო ნატრიუმის ფტორიდი-პროტონულ მჟავიანობას.

საერთო და პროტონულ მჟავიანობას მგ-ექვ/გ-ში ანგარიშობენ შემდეგი ფორმულით

$$K = \frac{T \cdot 1000 \cdot V_1 \cdot V_3}{40 \cdot m_6 \cdot V_2}$$

სადაც T - ტუტის ტიტრია, გ/მლ

V₁ - გატიტვრაზე დახარჯული ტუტის მოც, მლ

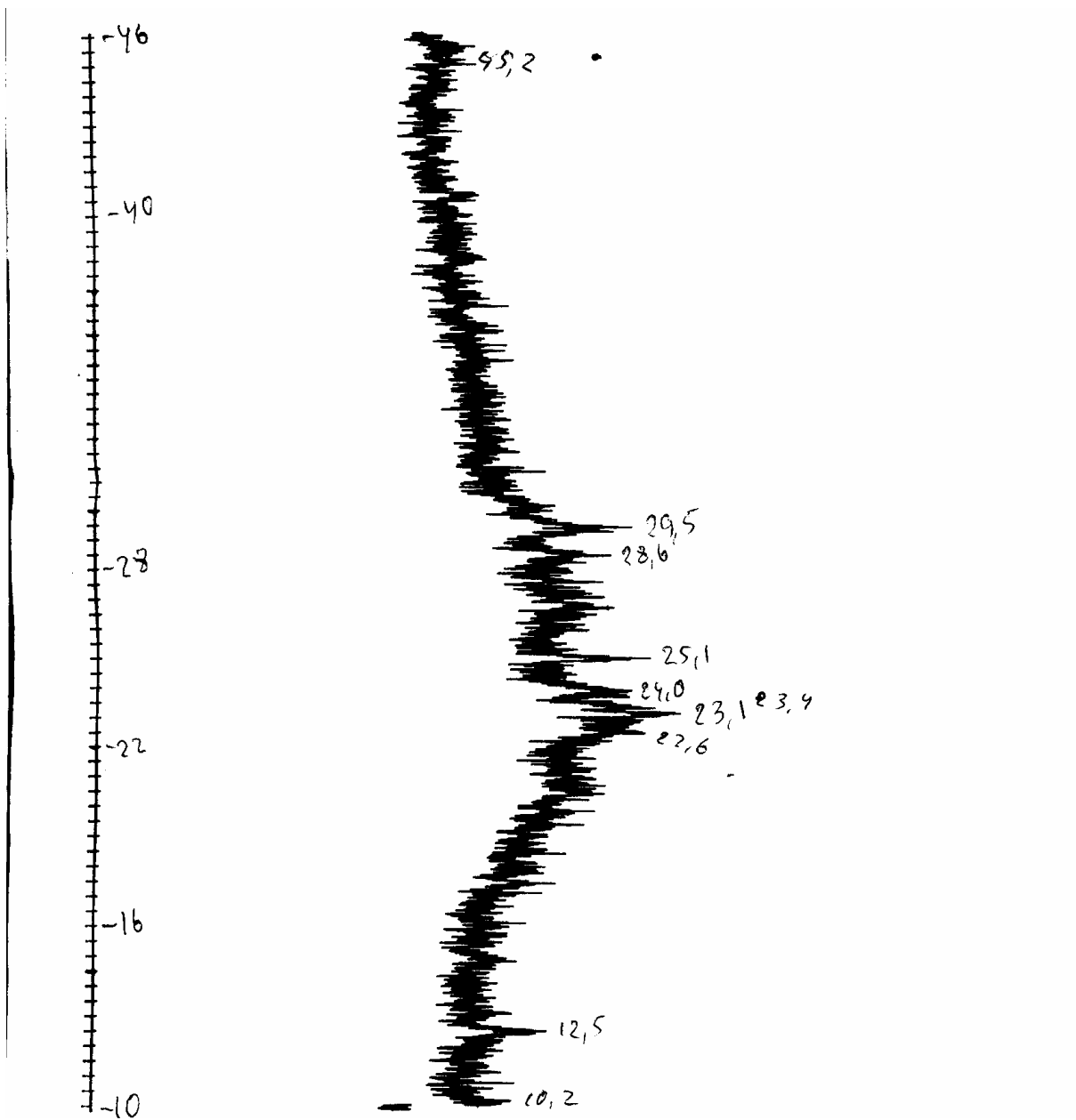
V₂ - გასატიტრად აღებული ხსნარის მოცულობა, მლ

V₃ - კოლბაში კატალიზატორზე დამატებული ხსნარის მოცულობა, მლ

m₆ – ნიმუშის წონა, გ.

მომზადებული კატალიზატორების კრისტალური სტრუქტურების იდენტიფიკაცია და მისი სტრუქტურების უცვლელობა მოწმდებოდა რენდგენული დიფრაქტომეტრით (DPOH – 3 M. da Carl Leiss Iena 4A-2 Cu-K გამოსხივებით, Ni ფილტრი) სურათებზე წარმოდგენილია პალადიუმ- და

იზიათმიწაელემენტებშემცველი კომპლექსური კატალიზატორების
დიფრაქტოგრამები.

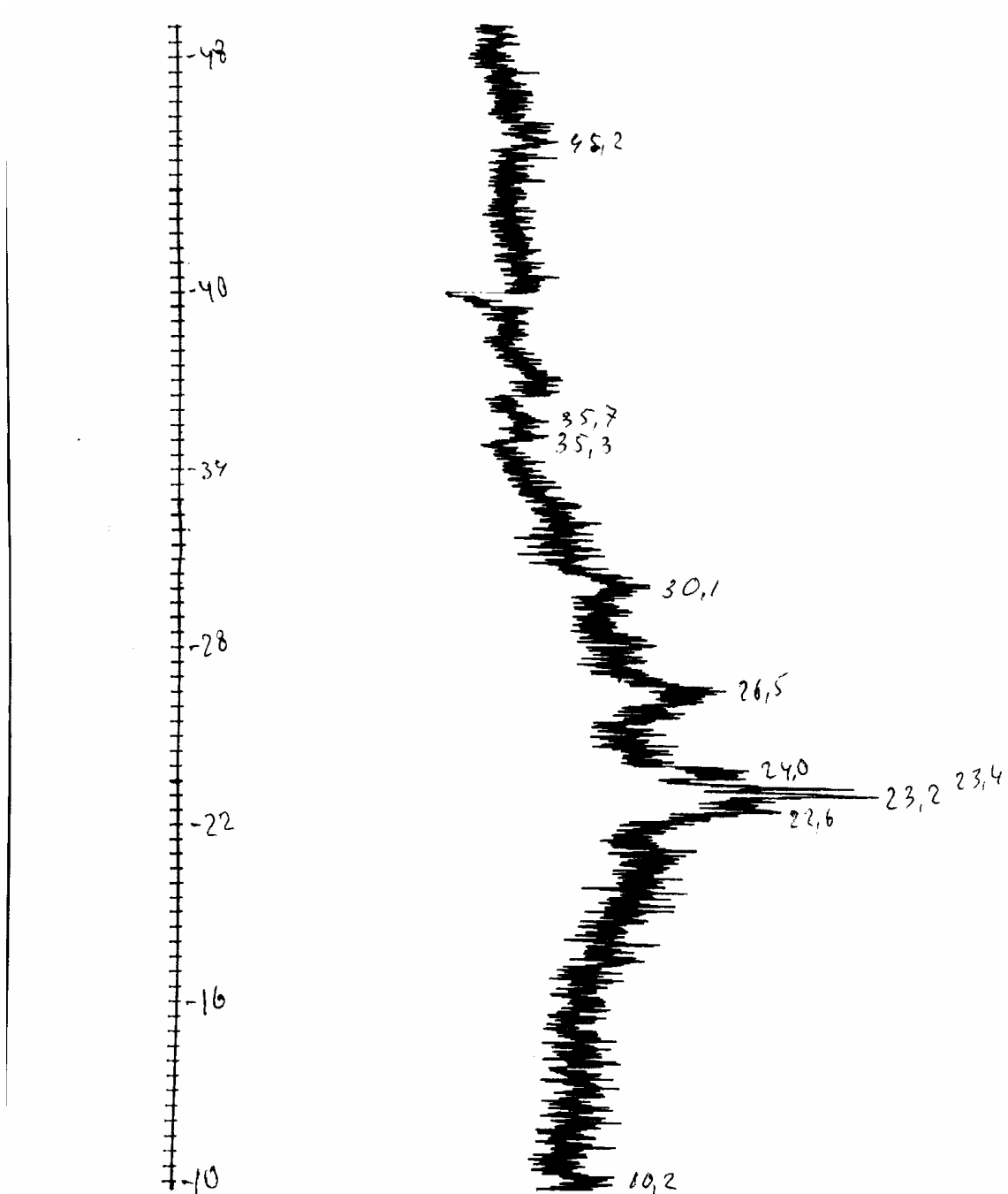


სურ. 1 ნ-პარაფინების იზომერიზაციის კომპლექსური

კატალიზატორის - 20 % (0,8 Pd 0,5 P3 Σ /H Σ CBK+20% Al $_2$ O $_3$ +

60% გააქტივებული გუმბრინი - საწყისი ნიმუშის

რენტგენოდიფრაქტოგრამა



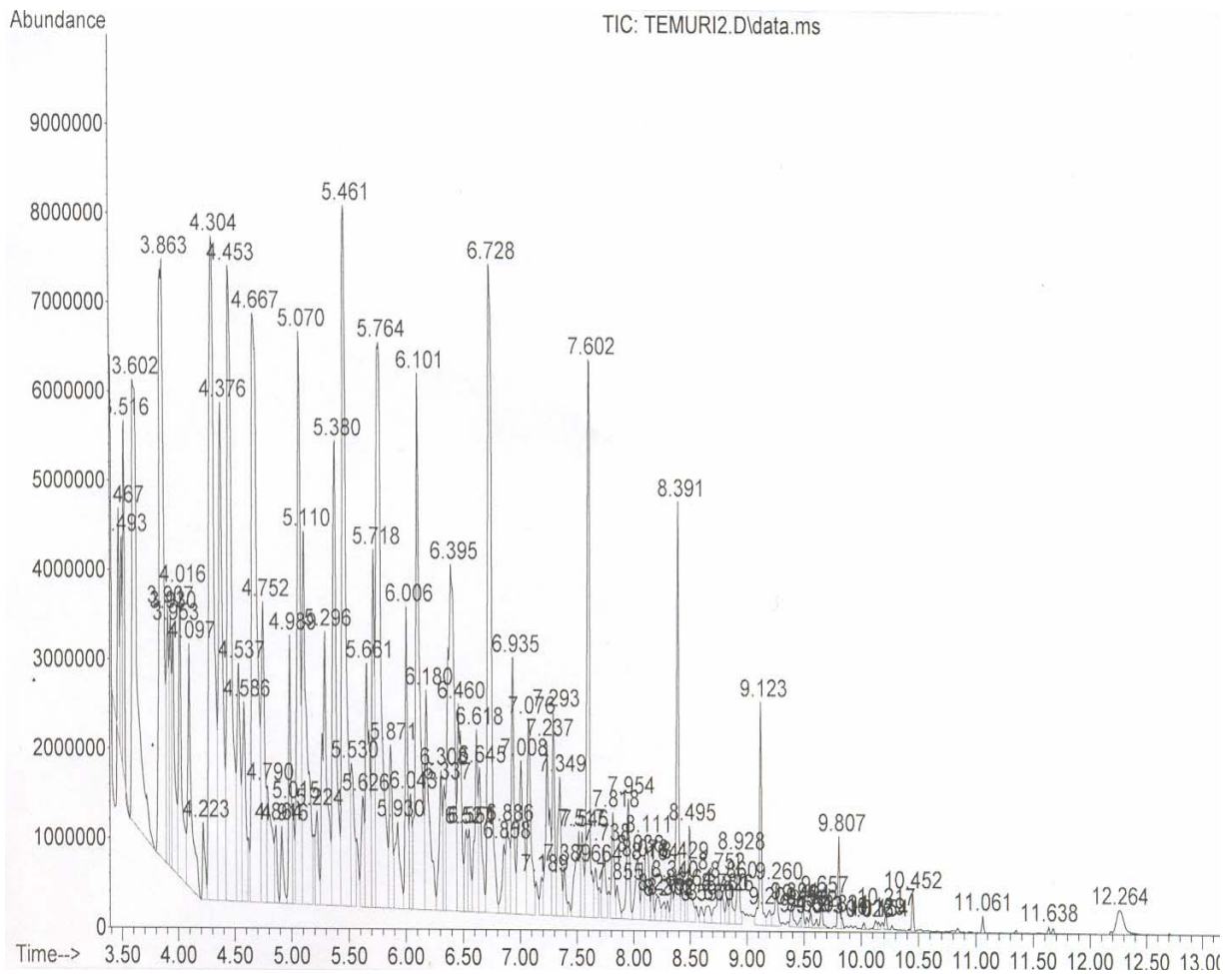
სურ. 2 ნ-პარაფინების იზომერიზაციის კომპლექსური

კატალიზატორის - 20 % (0,8 Pd 0,5 P3O/HClBK+20% Al₂O₃ +
 60% გააქტივებული გუმბრინი - ნიმუშის რენტგენოდიფ-
 რაქტოგრამა 10 ციკლიანი მუშაობის შემდეგ.

3.4.2. თხევადი კატალიზატების ანალიზი

საწყისი ბენზინის და მისი ვიწრო ფრაქციების და მათგან მიღებული კატალიზატების სტრუქტურულ-ჯგუფურ შედგენილობას ვსაზღვრავდით ანილინის მეთოდით, [80] მეთოდის მიხედვით. ნ.პარაფინების და იზო-პარაფინების შემცველობა საწყის ფრაქციაში და მიღებულ კატალიზატებში დადგენილი იყო CaA სინთეზური ცეოლითების გამოყენებით, [81]-ში აღწერილი მეთოდით. ხუთ- და ექვს წევრიანი ნაფტენების შედგენილობის დადგენას ვაწარმოებდით ზელინსკის მიხედვით, შეუქცევადი დეჰიდროგენიზაციით, Pt/გააქტივებულ ნახშირზე, [80] მეთოდის მიხედვით. ინდივიდუალურ ნახშირწყალბადებზე ჩატარებული ცდების დროს მიღებული კატალიზატების იდენტიფიკაცია ხდებოდა აირ-თხევადი ქრომატოგრაფიის და ქრომატო-მასსპექტრომეტრიით ხელსაწყობზე JIXM-8 МД და GC/MS HP 6890/5973, HP-SMS. ნახშირწყალბადების იდენტიფიკაციისათვის გამოყენებული იყო 60მ მეტრი სიგრძის კაპილარული სვეტი 0,2მმ დიამეტრით, რომლის კედელზე დაფენილი იყო ტრიეთილენგლიკოლის დიბუთირატი, აირ-მატარებელი აზოტი, ხარჯით $V=30\text{მლ/წთ}$, თერმოსტატის ტემპერატურის წრფივი რეგულირებით 70° -დან 180°C -მდე, სიჩქარით 1°C/სთ -ში, დეტექტორი ალურ-იონიზაციური. ქრომატოგრამის დამუშავება წარმოებდა შიდა ნორმალიზაციით. აღნიშნული ნიმუშებისათვის გადაღებული იყო ასევე ქრომატო-მასსპექტრები, მაგალითისათვის სურ. წარმოდგენილია სამგორი-სართიჭალის ბენზინის ფრაქციაში

შემაჯალი ნახშირწყალბადების ქრომატოგრამა, რომელიც გადაღებულია ქრომატომასპექტრზე.



სურ. 3 სამგორი-სართიქალის ბენზინის (დ.დ.-200 °C) ფრაქციის ქრომატოგრამა

დასკვნები

1. ნ.პენტანის კატალიზური იზომერიზაციის შესწავლისას კომპლექსურ ცეოლითურ კატალიზატორზე (0,5Pd 0,8P3ᄡ.НЦBK SiO₂/Al₂O₃=45) დადგენილია, რომ ნ.პენტანის 65% კონვერსიის შემთხვევაში იზომერიზაციის სელექტივობა მაქსიმალურია 93,2%-ს შეადგენს;
2. პირდაპირნახადი ბენზინის ვიწრო ფრაქციის (C₅-C₆) იზომერიზაციით მიღწეულია იზოპარაფინების 62%-ანი გამოსავლი, რაც 11-14%-ით მეტია საწყის ნედლეულთან შედარებით, რომელშიც ნ.პარაფინების რაოდენობა 48-51%-ია. ბენზინის ვიწრო ფრაქციის (C₅-C₆) იზომერიზაციის პროცესი სხვა თანაბარ პირობებში კომპლექსურ ცეოლითურ კატალიზატორზე სხვა კატალიზატორებთან შედარებით დაბალ ტემპერატურაზე მიმდინარეობს;
3. სამგორი-სართიქალის საბადოს ნავთობის პირდაპირნახადი ბენზინის პენტან-ჰეპტანის ფრაქციის დენორმალიზაციით ოქტენური რიცხვის გაზრდა ხდება მხოლოდ 13,5 პუნქტით, ხოლო პალადიუმით მოდიფიცირებულ მაღალსილიციუმ შემცველ სინთეზურ და ბუნებრივ ცეოლითებზე იზომერიზაციით ოქტანური რიცხვი იზრდება 26,6-29,4 პუნქტით;

4. დადგენილია, რომ ბენზინის ვიწრო ფრაქციის დაბალი ოქტანური რიცხვი განისაზღვრება ერთი მხრივ იმით, რომ ნ. პარაფინების ძირითადი წილი მოდის $C_8 - C_{10}$, რომლებიც ხასიათდებიან დაბალი ოქტანური რიცხვით და მეორე მხრივ ნაფტენურ ნახშირწყალბადებს შორის ექვსწევრიანი ციკლანების შემცველობა მეტია ხუთწევრიან ციკლანებზე, რაც მთლიანობაში განაპირობებს ბენზინური ფრაქციის დაბალ დეტონაციურ მაჩვენებელს. ამასთან ერთად ციკლოალკანებში მესამეული ნახშირბადის ატომის არსებობა განაპირობებს ოქტანური რიცხვის მკვეთრ შემცირებას, უფრო მეტად რაც უფრო გრძელია ალკილის რადიკალი;
5. დადგენილია, რომ სამგორი-სართიწალის ნავთობის პენტან-3ექსანის ფრაქციის კატალიზური იზომერიზაციის შესწავლით რკინის იონებით მიდიფიცირებულ ბუნებრივ ცეიოლითზე $350^{\circ}C$ ტემპურატურაზე იზომერიზატის გამოსავალი შეადგენს 63%-ს, დადგენილია, რომ სამგორი-სართიჭალის ნავთობის პენტან-3ექსანის ამასთან კატალიზატორზე კოქსის წარმოქმნა უმნიშვნელოა. მიღებული კატალიზატების გამოცდისას ანტიდეტონაციურ თვისებებზე ოქტანური რიცხვი გაიზარდა 4-8 ერთეულით (მოტორული მეთოდით);

6. არაკონდიციური რაკეტული საწვავიდან გამოყოფილია ქსილიდინების ფრაქცია, დაყოფილი პერკოლაციის მეთოდით, მაღალი ანტიდეტონაციური თვისებების მქონე 2,4-დიმეთილ-ანილინის გამოყოფის მიზნით. ასეთი პროდუქტის 1-3%-ის ოდენობის დამატებით ბენზინის ფრაქციაზე იწვევს ოქტანური რიცხვის 6 - 12 ერთეულით გაზრდას;

7. სამგორი-სართიქალის ბენზინური ფრაქციის იზომერიზატის, ქსილიდინების კონცენტრატის და სპირტების წარმოების კუბური ნარჩენიდან გამოყოფილი გააბსოლუტურებული C_3-C_6 სპირტების შერევით მიღებულია მრავალფუნქციონალური დანამატები, რომლებიც ოქტანური რიცხვის ამალეებასთან ერთად აკმაყოფილებენ ბენზინებზე საერთაშორისო სტანდარტებით გათვალისწინებულ ნორმებს.

உ ஓ டி ஏ ற ஶ டி ஸ் ற ஶ

1. Гуреев А.А., Жоров Ю.М., Смидович Е.В. Производство высокооктановых бензинов. М., Химия, 1981, 224 с.
2. Воинов А.Н. Сгорание в быстроходных поршневых двигателях. М., Машиностроение, 1976, 277 с.
3. Забрянский Е. И., Зарубин А.П. Детонационная стойкость и воспламеняемость моторных топлив. Гостоптехиздат, 1958, 234 с.
4. Зарубин А.П., Забрянский Е. И. Детонационная стойкость и воспламеняемость моторных топлив. М., Химия, 1974, 216 с.
5. Гуреев А.А. Применение автомобильных бензинов. М., Химия, 1972, 364с.
6. Гуреев А.А., Азев В.С. Проблемы химмотологии автомобильных бензинов. Химия и технология топлив и масел, 1975, № 5, с 12-15
7. Гуреев А.А. Автомобильная промышленность. 1973, № 7, с. 7- 10.
8. Андреев В.И., Горячий Я.В., Морозов К.А, Черняк Б.Я. Смесеобразование в карбюраторных двигателях. М., Машиностроение, 1975, 175 с.
9. Вольф М. Б. Химическая стабилизация моторных и реактивных топлив. М., Химия, 1970, 372 с.
10. Саблина З.А. Состав и химическая стабильность моторных топлив. М., Химия, 1972, 278 с.

11. Саблина З. А., Гуреев А.А. Присадки к моторным топливам. М., Химия, 1977, 258 с.
12. Черножуков Н. И. Технология переработки нефти и газа. М., Химия, 1978, 424 с.
13. Школьников В. М. Товарные нефтепродукты. Свойства и применение. Справочник. М. Химия, 1978, 472 с.
14. Барут Н. Р., Макферсон Дж. Г. Присадки к моторным топливам. Новейшие достижения нефтехимии и нефтепереработки, т. 9-10, М., Химия, 1970, 324-368 с.
15. Ethyl Corporation, Aviation Fuels and Their Effects on Engine Performance, 1951.
16. Annual Book of ASTM Standards. Part 23. Ph, Easton, ASTM, 1974, p.942.
17. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Г., Майзус З. К. Ценные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., Наука, 1965, 375 с.
18. Бенашвили Е. М. Разделение углеводородных и гетероатомных соединений нефти. «Мецниерева», Тбил. 1987, 148с.
19. A. C Nixon, H. B. Minor and G. M. Calhoun. Shell Development Co., Emeryville, Calif. Effect of Alkyl Phenols on Storage and Manifold Stability of Gasolines. Industrial and Engineering chemistry, 1956, vol. 48, N10, p.18741880.
20. Жоров Ю. М. Изомеризация углеводородов. Химия и технология. М., Химия, 1983, 304с.
21. Жоров Ю.М., Панченко Г.М., Волохова Г.С. Изомеризация олефинов. М., Химия, 1977, 204 с.
22. Ола Г.А. Карбокатионы и электрофильные реакции. Успехи Химии, Наука, 1975, т. 44, N5, 793-867.
23. Жермен Дж. Каталитические превращения углеводородов. М., Мир, 1972, 310 с.

24. Пигузова Л. И. Высококремнеземные цеолиты и их применение в нефтепереработке и нефтехимии. М., Химия, 1974, 171с.
25. Петров Ал. А. Каталитическая изомеризация углеводородов. АН СССР М. 1960, 241с.
26. H. Pines, R.C. Wackher. Isomerization of alkanes. 1) Effect of olefines upon the Izomerization of n-Butane in the Presence of Aluminium Halide-Hydrogen Halide Catalyst. Journal of the American chemical Society. 1946, vol 68, N4, p. 595-599.
27. H. Pines, R.C. Wackher. Isomerization of Alkanes 2) Effekt of oxygen upon the Isomerization of n-Butane and n-Pentane in the Presense of Aluminium Bromide and Aluminium chloride. Journal of the American chemical Society. 1946, vol 68, N4, p 599-605.
28. J. W. Otvos, D. P. Stevenson, C. D. Wagner, O. Beeck. The Behavior of Isobutane in Concentrated Sulfuric Acid. Journal of the American chemical Society, 1951, vol. 73, N12, p. 5741-5748.
29. Панченков Г. М., Грязнова З. В., Смелянова В. М. Изучение крекинга кумола на дейтерированном алюмосиликатном катализаторе. ДАН СССР, 1956, т. 109 №2 с. 325-328.
30. Панченков Г. М., Грязнова З. В., Ганиченко. Превращения циклогексена на дейтерированном алюмосиликатном катализаторе. ДАН СССР 1956, т. 109, № 3, с. 546-548
31. H. S. Bloch, H. Pines, L. Schmerling. The Mechanism of Paraffin Izomerization. Journal of the American chemical Society, 1946, vol. 68, N1 p. 153.
32. V. N. Ipatieff, L. Schmerling. Effect of Hydrogen on Action of Aluminum Chloride on Alkanes. Industrial and Engineering chemistry, 1948, vol. 40, N 12 p. 2354-2360.

33. H. Pines., R. W. Myerholtz. Izomerization of Saturated Hydrocarbons. Izomerization of Methyl- C^{14} - cyclohexane in the Presence of Aluminum Bromide. Journal of the American chemical Society, 1955, vol. 77, N20, p. 5392-5394.
34. S. G. Hindin, A. G. Oblad and G. A. Mills. Reaction of $C_5 - C_8$ Paraffins with a Silica- Alumina Cracking Catalyst. Izomerization. Journal of the American chemical Society, 1955, vol. 77, N3 p.535-538.
35. S. G. Hindin, G. A. Mills and A. G. Oblad. Reaction of $C_5 - C_8$ Paraffins with a Silica- Alumina Cracking Catalyst. Hydrogen Exchange. Journal of the American chemical Society, 1955, vol. 77, N3 p.538-542.
36. Vladimir Haensel and George R. Donaldson. Universal Oil Products Co., Riverside, IU. Platforming of Pure Hydrocarbons. Industrial and Engineering chemistry, 1951, vol. 43, N 9, p. 2102-2104.
37. F. G. Ciapetta and J. B. Hunter. The Atlantic Refining Co., Philadelphia, Pa. Izomerization of Saturated Hydrocarbons in Presence of Hydrogenation-Cracking Catalysts. Normal Hexane. Industrial and Engineering chemistry, 1953, vol. 45, N1, p. 147-155.
38. F. G. Ciapetta and J. B. Hunter.. Normal Pentane, Isohexanes, Heptanes and Octanes. Industrial and Engineering chemistry, 1953, vol. 45, N 1 p. 155-159.
39. F. G. Ciapetta. Cycloalkanes. Industrial and Engineering chemistry, 1953, vol. 45, N 1 p. 159-162.
40. Бурсиан Н. Р., Волнухина И. К., Ставрова Т. Г., Боруцкий П. Н., Жемчугова Е. И. Влияние условий хлорирования на активность катализатора низкотемпературной изомеризации парафиновых углеводородов. Журнал прикладной химии, 1975, т.48, №7, с. 1556-1560.
41. A. N. Webb. Texaco Research Center, The Texas Co., Beacon, N.Y. Hydrofluoric Acid and Acidity of Alumina. Industrial and Engineering chemistry, 1957, vol. 49, N 2 p. 261-263.

42. Кондон Ф. Е. Катализ в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности. Гостоптехиздат, М., 1961, кн.2 с. 48-168.
43. P. J. Lucchese, J. L. Carter and G. H. Sinfelt. Chemisorption and Surface Chemistry of Ethylene on Supported Platinum Catalysts. Journal of the American chemical Society, 1964 vol. 86, N8, p. 1494–1497.
44. Ширинская Л. П., Комаров В. С. Кислотные и каталитические свойства сверхвысококремнеземных цеолитов. Тез. докл. III Всесоюзной конференции “Применение цеолитов в катализе,” М., “Наука.” 1985, с. 22-24.
45. Миначев Х. М., Гаранин В. И., Миронова И. Л., Фомин А. С. Изамеризация n-парафинов состава C₅-C₆ и гидрирование бензола на высококремнистых цеолитах, содержащих металлы УШ группы. Тез. докл. III Всесоюзной конференции “Применение цеолитов в катализе”, М., “Наука.” 1985, с. 32-34.
46. Бурсиан Н. Р., Коган С. Б., Шавандин Ю. А., Александров Н. В., Дараган В. К. Исследование каталитических свойств высококремнеземных цеолитов типа морденит и ZSM-5 в некоторых реакциях карбоний-йонного типа. Тез. докл. III Всесоюзной конференции “Применение цеолитов в катализе”, М., “Наука.” 1985. с. 130-133.
47. Проскурнин А. Л., Дорогочинский А. З., Каракашев В. Г., Мамаев О. А., Серейко С. Ф., Галустова М. Г., Шмаилова В. И., Облагораживание промышленных фракции C₅-C₈, содержащих в бензинах прямой перегонки и термических процессов, на цеолитных катализаторах. Тез. докл. III Всесоюзной конференции “Применение цеолитов в катализе”, М., “Наука.” 1985. с. 154-157.
48. Александрова И. Л., Кастерин В. Н., Заманова Л. П., Куприянов В. А., Хаджиев С. Н., Получение и свойства катализаторов на основе ВК-

- цеолитов в реакциях селективного превращения n-парафинов в керосиновой фракции. Тез. докл. III Всесоюзной конференции “Применение цеолитов в катализе”, М., “Наука”. 1985. 157-159с.
49. Рабо Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах. «Мир», М. 1980, т.2 420с.
50. J.A. Rabo, P. E. Pickert and R. L. Mays. Molecular Sieve Products, linde Co., Division of Union Carbide Corp., Tonawanda, N.Y. Pentane and Hexane Isomerisation Catalyst MB 5390 is an intermediate temperature isomerisation catalyst developed for the isomerization of pentane and hexane. New zeolite support provides high activity and selectivity isomers better than 95% to the equilibrium. Industrial and Engineering Chemistry, 1961 vol.53, N9, p.733-736.
51. Миначев Х. М., Исаков Я. И. Металлсодержащие цеолиты в катализе. М., Наука, 1976. с. 112.
52. Куркчи У. М., Гаранин В. И., Миначев Х. М. Кинетика изомеризации циклогексана на Pt-цеолитном катализаторе в безградиентной системе под давлением водорода. Кинетика и катализ. Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва.” Наука”. 1968 т. 9, № 3, с.571-576.
53. Гаранин В. И., Куркчи У. М., Миначев Х. М. Исследование превращений циклогексана на Pt-цеолитном катализаторе под давлением водорода. Кинетика и катализ. Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва. “Наука”. 1968 т. 9, № 5, с.1080-1085.
54. Гаранин В. И., Миначев Х. М., Исакова Т. А., Изомеризация n-пентена на цеолите топлива У, содержащем палладию. Нефтехимия, 1972, т.12, №4, с. 501-505.

55. Миначев Х. М., Гаранин В. И., Хароламов В. В., Исакова Т. А., Гидрирование ненасыщенных соединений на катионных формах цеолитов. Кинетика и катализ, 1972, № 3, с. 1101
56. Onyestyak Gv., Valyon I., Pal-Borbely G. and Rees L. V. The skeletal isomerization of n-butene over ferrierite catalysts, Applied surface sciences, 2002, 196, p. 401-407.
57. Rutenbeck D., Papp H., Ernst H. and Schueiyrw, Investigations on the reaction mechanism of the skeletal isomerization of n-butenes to isobutene: Part II. Reaction mechanism on ferrierites, Applied Catalysis, A. General, 2001, N208, p. 153-161.
58. R.T. Watanabe, T. Suzuki, T. Okuhara. Skeletal isomerization of alkanes and hydroisomerization benzene over solid strong acids and their bifunctional catalysts, Catalysis Today, 2001, N66, p.119-126.
59. P. Ivanov, H. Papp, In situ FT-IR study on the reaction path of skeletal isomerization of n-butene over different zeolites, Applied Surface Sciences, 2001, N 179, p. 235-240.
60. G. Seo, S. H. Park, I. H. Kim. The reversible skeletal isomerization between n-butene and iso-butene over solid acid catalysts. Catalysis Today, 1998, № 44, p. 215-222.
61. A. Meilroy, O. I. Nesbitt. Large amplitude skeletal isomerization as a promoter intramolecular vibrational relaxation in C-H stretch excited hydrocarbons, Journal of the Chemical Physics, 1994, N5, p.101.
62. United States Patent 6310265, Isomerization of paraffins. Chester, Arthur W.; Calabro, David C.; Dhingra, Sandeep S.; Bee R.; Helton, Terry.; Kresge, Charles T.; Richard F.; 2001, US Patent References, 6.
63. Gillespie, Ralph D.; United States Patent 6320089, 2001, Paraffin-isomerization catalyst and process.

64. Galperin, Leonid B.; United States Patent 5905181, 1999, Process for the isomerization of paraffins.
65. Lebas, Etienne; Jullian, Sophie; Travers, Christine; Capron, Pierre; Joly, Jean-Fran cedilla.ois; They, Michel. Paraffin isomerisation process using reactive distillation. United States Patent 59488948.
66. Abramova, A. V., Panin, A. A., Kliger, G. A., Kulikova, E. A., Slivinsky, E. V., "Production of synthetic fuels from alternative petroleum raw material by method of Fischer-Tropsch on zeolite catalysts", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 158B, 2005, pp.1709-1716.
67. Akin, A. N., Aksoylu, A. E., Onsan, Z. I., "Adsorption and Reaction Studies on Cobalt – Alumina Catalysts Prepared by Changing pH Coprecipitation", *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1999 vol.66, N2, p. 393-399.
68. Akin, A. N., Ataman, M., Aksoylu, A. E., Onsan, Z. I., "CO₂ fixation by hydrogenation over Co- precipitated Co/ A1203", *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2002, vol.76, N2, p.265-270.
69. Akin, A. N., Onsan, Z. I., "CO Hydrogenation by K- promoted Coprecipitated Co/ A1203", *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2000, vol.70, N2, p. 275-280.
70. Alvarez, A. M., Bengoa, J. F., Cagnoli, M. V., Gallegos, N. G., Yermian, A.A., Marchetti, S. G., "Fischer-Tropsch synthesis on iron catalysts supported on MCM41 and MCM-41 modified with Cs", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2002, vol142, NB, p. 1339-1346.
71. Alvarez, A. M., Marchetti, S. G., Cagnoli, M. V., Bengoa, J. F., Mercader, R. C., Yermian, A.A., "Study of the Fe/ Zeolite-L system Part II: CO and H₂ chemisorption behavior", *App. Surf. Sci.*, 2000, vol. 165, p. 100.
72. Ando, H., Matsumura, Y., Souma, Y., "A comparative study on hydrogenation of carbon dioxide and carbon monoxide over iron catalyst", *J. Molec. Catal. A*, 2000, vol. 154, N 1, p. 23-29.

73. Arcon, I., Tuel, A., Kodre, A., Martin, G., Barbier, A., "EXAFS determination of the size of Co clusters on silica", *J. Synch. Radiation*, 2001, vol. 8, p. 575-577.
74. Barbier, A., Martin, G.-A., de la Piscina, P. R., Homs, N., "Co/SiO₂ catalysts prepared from Co₂ (CO) ₈ for CO hydrogenation into alcohols and hydrocarbons: characterization by magnetic methods and temperature-programmed hydrogenation", *Appl. Catal. A*, 2001, vol. 210, N 1-2, p. 75-81.
75. Barbier, A., Tuel, A., Arcon, I., Kodre, A., Martin, G.A., "Characterization and Catalytic Behavior of Co/SiO₂ Catalysts: Influence of Dispersion in the Fischer-Tropsch Reaction ", *J. Catal. s*, 2001, vol. 200, N 1, p. 106-116.
76. Barradas, S., Caricato, E. A., van Barge, P. J., van de Loosdrecht, J., "Support modification of cobalt based slurry phase Fischer- Tropsch catalysts", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2002, vol. 143, p. 55-56.
77. Basile, A., Paturzo, L., Vazzana, A., "Membrane reactor for the production of hydrogen and higher hydrocarbons from methane over Ru/A1203 catalysts ", *Chem. Eng. J.*, 2003, vol. 93 N 1, p. 31-39.
78. Calemma, V., Peratello, S., Stroppa, F., Giardino, R., Perego, C., "Hydrocracking and Hydroisomerization of Long-Chain n-Paraffins. Reactivity and Reaction Pathway for Base Oil Formation ", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, vol.43, N 4, p. 934-940.
79. Daniels, J. J., Arther, A. R., Lee, B. L., Stagg-Williams, S. M., "Infrared Spectroscopy Study of CO and CO₂ on Ce- and La- promoted Pt/ZrO₂ Catalysts", *Catal. Lett.*, 2005, vol. 103, N 3-4, p. 169-178.
80. Плате А.Ф., Краткое руководство к практикуму по химии нефти. МГУ. М. 1960, 93с.

81. Учанейшвили Т. Г., Бенашвили Е. М. Адсорбционное выделение n-парафиновых углеводородов из самгорской нефти при помощи синтетических цеолитов. Сообщ. АН ТССР, 1978, т 90 №2 с. 385-388.