

L. S. Djumabaeva<sup>2</sup>, N. A. Zakarina<sup>1</sup>, G. J. Eligbaeva<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry named after D. V. Sokolsky, Almaty, Kazakhstan,

<sup>2</sup>Kazakh National Technical University named after K. I. Satpaev, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: djumabaevs@mail.ru nelly\_zakarina@rambler.ru gulzhakh@yandex.ru

n.zakarina@ifce.kz

## ISOMERIZATION OF n-HEXANE ON Pd CATALYSTS INFLICTED TO ACID-ACTIVATED MONTMORILLONITE IN Ca-FORM

**Abstract.** Pd/CaHMM catalysts have got and tested in the isomerization reaction of n-hexane. According to the results, in the palladium content decreased from 0.35% to 0.1% leads to a decrease in activity, but the selectivity of C<sub>4+</sub> remains stable and high enough 99.6-100%. The maximum conversion of n-hexane by 0.35% Pd-catalyst is 45.1% at a temperature of 400°C, and 0.1% Pd-catalyst is 32.4% at the same temperature. One of the most important isomerization products is dimethyl butane; the maximum yield of 0.35% Pd contact is 21.3% at 350°C. At a 0.1% Pd catalyst, the yield of dimethyl butane decreases and is 16.5% at 400°C. The introduction of mordenite significantly increases the activity and selectivity even on a low-percentage catalyst. At 0.35% Pd/CaHMM + HM catalyst, the conversion of n-hexane increases to 54.1% at 400°C, and the yield of 2,2-dimethylbutane is 25.8%. On a 0.1% Pd + HM catalyst, the conversion of n-hexane is 54.3%, and the maximum yield of dimethylbutane is 26.0% at 400°C, which is slightly higher compared to 25.8% for 0.35% Pd.

The maximum yield of iso-hexanes on the non-zeolitic 0.35 and 0.1% Pd catalysts is 37.8 and 27.8%, respectively. Mordenite containing 0.35% Pd/CaHMM + HM catalyst reached 46.4%, at a low-percentage 0.1% Pd + HM catalyst 45.8%.

The increase in the octane number increases with increasing process temperature, as well as on catalysts modified with mordenite. The maximum increase was observed at 0.35% Pd/CaHMM + HM.

**Keywords:** isomerization, n-hexane, activated montmorillonite, catalyst, palladium.

УДК 665.656.2;622.361.16

Л. С. Джумабаева<sup>2</sup>, Н. А. Закарина<sup>1</sup>, Г. Ж. Елигбаева<sup>2</sup>

<sup>1</sup>АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского», Алматы, Казахстан,

<sup>2</sup>Казахский национальный исследовательский технический университет им. К. И. Сатпаева,  
Алматы, Казахстан

## ИЗОМЕРИЗАЦИЯ n-ГЕКСАНА НА Pd-КАТАЛИЗАТОРАХ, НАНЕСЕННЫХ НА КИСЛОТНО-AКТИВИРОВАННЫЙ МОНТМОРИЛЛОНИТ В Ca-ФОРМЕ

**Аннотация.** Были получены и испытаны Pd/CaHMM-катализаторы в реакции изомеризации n-гексана. По полученным результатам было отмечено, что снижение содержания палладия с 0,35% до 0,1% приводит к снижению активности, но селективность по C<sub>4+</sub> остается стабильной и достаточно высокой 99,6-100%. Максимальная конверсия n-гексана на 0,35% Pd-катализаторе составляет 45,1% при температуре 400°C, а на 0,1% Pd-катализаторе составляет 32,4% при этой же температуре. Одним из важнейших продуктов изомеризации является диметилбутан, максимальный выход на 0,35% Pd-контакте составляет 21,3% при 350°C. На 0,1% Pd-катализаторе выход диметилбутана снижается и составляет 16,5% при 400°C. Введение морденита заметно повышает активность и селективность даже на низкопроцентном катализаторе. На 0,35%Pd/CaHMM+ HM-катализаторе, конверсия n-гексана растет до 54,1% при 400°C, а выход 2,2-диметилбутана составляет

25,8%. На 0,1%Pd+HM-катализаторе конверсия n-гексана составляет 54,3%, а максимальный выход диметилбутана 26,0% при 400<sup>0</sup>, что незначительно выше по сравнению с 25,8% на 0,35% Pd.

Максимальный выход изогексанов на бесцеолитных 0,35 и 0,1% Pd-катализаторах составляет 37,8 и 27,8% соответственно. На морденит, содержащем 0,35%Pd/СаНММ+HM-катализаторе выход C<sub>6</sub>-изомеров достигает 46,4%, на низкопроцентном 0,1%Pd+HM катализаторе 45,8%.

Прирост октанового числа растет с увеличением температуры процесса, а также на катализаторах, модифицированных морденитом. Максимальный прирост о.ч. наблюдался на 0,35% Pd/СаНММ+HM.

**Ключевые слова:** изомеризация, n-гексан, активированный монтмориллонит, катализатор, палладий.

**Введение.** Природные слоистые силикаты (глины) обладают способностью к ионному обмену, высокой катионно-обменной емкостью, микро-, мезо и нанопористой структурой, имеют поверхностные активные центры различной природы, которые широко используются, в качестве высокоэффективных компонентов для приготовления катализаторов [1-3]. Монтмориллонит (ММ) является одним из наиболее интересных представителей слоистых силикатов, особенности структуры и свойств которого определяют широкие возможности его применения в качестве носителя катализаторов различных процессов. Характерной особенностью монтмориллонитовых глин является высокая катионообменная емкость – от 60 до 150 мэкв/100г [4, 5].

Известно, что кислотная обработка глинистых минералов приводит к резкому увеличению их каталитической и адсорбционной способности [6-9]. Результаты исследования образцов методом низкотемпературной адсорбции азота показали рост удельной поверхности и незначительное увеличение диаметра пор. По данным исследования методом рентгеновской дифракции кристаллическая структура образцов, активированных растворами минеральных кислот низкой и средней концентрации, сохраняется, а результаты химического анализа природных глин после кислотной активации показали полное вымывание ионов натрия из структуры образцов и растворение значительной части октаэдрических катионов магния, железа и алюминия, за счет чего содержание SiO<sub>2</sub> в образцах увеличивается [10, 11]. В случае ММ кислотная обработка часто вызывает также довольно сильное уменьшение первых базальных рефлексов [12].

Определяющим фактором в повышении адсорбционной способности природных глинистых минералов после их кислотной обработки является не изменяющиеся пористые характеристики ММ, а рост удельной поверхности, растворение и удаление всевозможных примесных фаз, приводящие к получению мономинерального продукта, разрушение вторичной структуры, увеличение доступа адсорбируемого компонента к поверхности адсорбента и появление силикагеля. Природные глины являются одними из доступных видов носителей катализаторов для реакции изомеризации n-алканов [13, 14]. В свою очередь, как известно, структурная изомеризация n-алканов является одним из востребованных каталитических процессов получения высокооктановых добавок к моторным топливам [15-18].

Цель настоящей работы состояла в изучении текстурных, кислотных свойств Pd-катализаторов, нанесенных на активированный монтмориллонит в Са-форме, испытание полученных катализаторов в реакции изомеризации n-гексана, в зависимости от содержания активного металла из PdCl<sub>2</sub> и введения морденита.

### Экспериментальная часть

В работе была использована тщательно измельченная монтмориллонитовая глина Таганского месторождения без выделения мономинеральной фракции монтмориллонита. Н-форму Таганского монтмориллонита получали обработкой раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с последующим отмыванием от ионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Активированную глину формовали, сушили в тонком слое сначала при комнатной температуре, затем при 150<sup>0</sup>С и далее подвергали прокаливанию при 500<sup>0</sup>С [19, 20]. Подготовленную Н-форму ММ использовали как носитель для Pd-катализаторов.

Катализаторы готовили методом пропитки носителя водными растворами PdCl<sub>2</sub> с последующим высушиванием, прокаливанием и восстановлением оксидов до металлического состояния. Содержание металла в образцах составило 0,1 и 0,35 мас. %.

Текстурные характеристики образцов определяли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота на приборе ACCUSORB. Элементный анализ композитов проводили с помощью

энергодисперсионной – рентгенофлуоресцентной спектроскопии на энергодисперсионной системе микроанализа INCA – Energy 450, установленной на сканирующий электронный микроскоп JSM6610LV, JOEL, Япония.

Активность образцов в изомеризации н-гексана исследовали в проточном реакторе при варьировании температуры процесса в интервале 250-400<sup>0</sup>С. Процесс проводился в токе водорода при объемной скорости подачи сырья 0,82 ч<sup>-1</sup>.

### Результаты и их обсуждение

В таблице 1 приведены данные по элементному составу исходной кальциевой и активированной Н-формы Таганского монтмориллонита, катализаторов с различным содержанием Pd (0,1%, 0,35%) и модифицированных морденитом.

Таблица 1 – Элементный состав исходного и активированного монтмориллонита и Pd/CaHMM с различным содержанием Pd и модифицированных морденитом(НМ)

№	Образец	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	Ca	Ti	Fe	Pd	Итого
1	CaMM	14,35	46,40	0,25	2,20	10,53	23,46		1,30	0,13	1,37		100
2	CaHMM	14,27	45,50		2,08	10,78	24,55		0,69	0,18	1,94		100
3	0,1%Pd/ CaHMM	4,29	50,97		1,41	14,35	26,94	0,05	0,29	0,19	1,23	0,27	100
4	0,35%Pd/CaHMM	5,13	49,48		1,47	14,20	27,39	0,06	0,28	0,20	1,23	0,57	100
5	0,1%Pd/ CaHMM+HM	4,70	49,23		1,06	13,56	29,77	0,06	0,24	0,15	0,98	0,24	100
6	0,35%Pd/CaHMM+HM	5,87	51,21	0,07	1,06	12,20	27,90	0,04	0,18	0,13	0,76	0,57	100

Из анализа данных таблицы 1 следует, что кислотная активация CaMM приводит к удалению натрия из глины, только в образце (6) найдены незначительные количества натрия. После кислотной активации и введения Pd значительно снижается количество кальция и магния. По данным элементного анализа найдены несколько завышенные количества палладия по сравнению с введенным методом пропитки.

В таблице 2 приведены данные по гидроизомеризации н-гексана на 0,35% и 0,1% Pd/CaHMM катализаторах при различных температурах.

Таблица 2 – Изомеризация н-гексана на Pd/CaHMM – композитном катализаторе

Кат-р	T, °C	α, %	S <sub>C6</sub> , %	S <sub>C4+</sub> , %	Выход продуктов реакции, %					
					{C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> }	i-Б	2М Б	2,2Д МБ	2МП	Сумма С <sub>7</sub>
0,35% Pd	250	8,6	69,6	100	–	0,15	0,25	3,60	2,42	2,24
	300	22,4	83,6	100	–	–	0,56	11,2	7,4	3,11
	350	43,3	90,1	99,7	0,15	0,16	0,97	21,3	16,5	3,0
	400	45,1	81,7	99,6	0,18	0,32	0,69	17,8	15,5	7,0
0,1% Pd	250	6,5	74,3	100	–	–	0,2	2,9	1,9	1,5
	300	18,7	84,8	100	–	0,1	0,2	9,4	6,4	2,6
	350	23,5	87,3	99,6	0,1	0,2	0,5	12,6	8,0	2,2
	400	32,4	86,0	99,7	0,1	0,2	0,9	16,5	11,3	3,4

С<sub>7</sub> - 2,2 ДМП – 2,2-Диметилпентан; 2,4 ДМП – 2,4-Диметилпентан; 2,2,3ТМБ – 2,2,3-Триметилбутан; 3,3ДМП – 3,3-Диметилпентан; 2МГ - 2-Метилгексан; 3МГ – 3-Метилгексан; 3ЭП – 3-Этилпентан.

Испытания 0,35% и 0,1% палладиевых катализаторов показали, что с уменьшением содержания палладия снижается активность, а селективность по изомерам практически не меняется. Как видно, из таблицы 2, конверсия н- гексана растет с повышением температуры и достигает 45,1% на 0,35% Pd-катализаторе, а на 0,1% Pd-катализаторе составляет 32,4% при 400<sup>0</sup>С. Селективность по С<sub>4+</sub> изомерам при 400<sup>0</sup>С сохраняется очень высокой 99,6-99,7%. Максимальный выход диме-

тилбутана наблюдается при 350<sup>0</sup>С на 0,35% Pd-контакте и составляет 21,3 %. При уменьшении содержания палладия до 0,1% выход С<sub>6</sub>-дизамещенных изомеров снижается и составляет 16,5% при 400<sup>0</sup>С. Выход продуктов гидрокрекинга не превышает 0,18%. На 0,35% Pd-катализаторе при 350<sup>0</sup>С содержание С<sub>6</sub>-изомеров составляет 37,8%, при уменьшении содержания палладия до 0,1% выход изогексанов составляет 27,8% при 400<sup>0</sup>С.

Наглядно данные по выходу изогексанов, селективности и конверсии процесса изомеризации н-гексана на 0,35% и 0,1% Pd-контактах при различных температурах иллюстрирует рисунок 1.

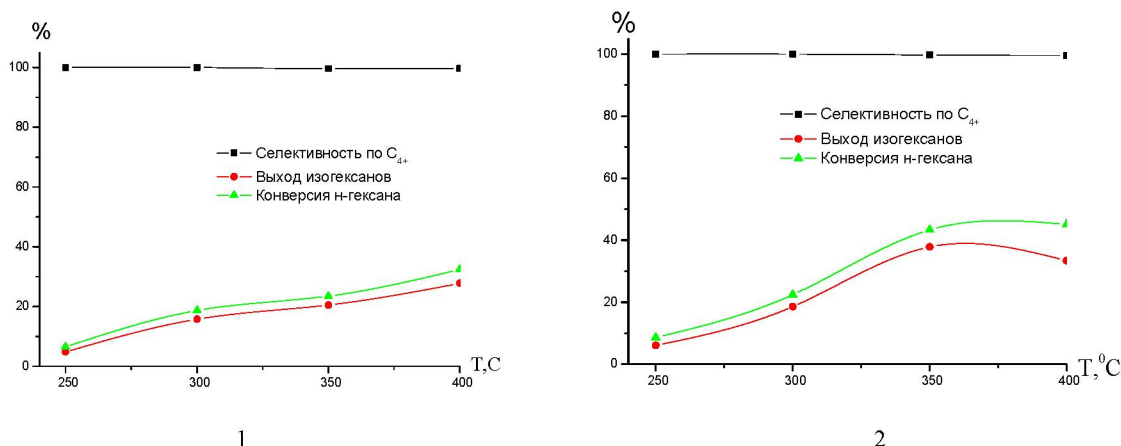


Рисунок 1 – Выход изогексанов, селективности и конверсии процесса изомеризации н-гексана на 0,1%Pd/CaHMM (1); 0,35%Pd/CaHMM (2)- катализаторов в зависимости от температуры процесса

Проведённые испытания 0,35% и 0,1% палладиевых катализаторов показали, что их активность незначительно снижается с уменьшением концентрации палладия. Конверсия н-гексана и выход изомеров растут с повышением температуры на обоих катализаторах и при температуре 350<sup>0</sup>С достигают постоянных значений на 0,35% и при 400<sup>0</sup>С на 0,1% Pd.

Наличие С<sub>7</sub>-изомеров в продуктах реакции свидетельствует, вероятно, о побочных процессах при изомеризации н-гексана.

В таблице 3 и на рисунке 2 приведены некоторые физико-химические характеристики палладиевых катализаторов на основе активированного монтмориллонита.

Таблица 3 – Удельная поверхность и эффективный объем пор и их распределение для Pd/CaHMM

Образец	S, м <sup>2</sup> /г	Общий объем пор, см <sup>3</sup> /г	R, Å	Относительное количество, %	
				Микропоры, (0-20Å)	Мезопоры, (20-80Å)
CaMM	89,2	0,075	12,0-70,0	46,1	53,9
CaHMM	99,2	0,086	12,5-70,0	40,7	59,3
0,35%Pd/CaHMM	107,8	0,095	10,0-70,0	47,3	52,7
0,1%Pd/CaHMM	127,6	0,117	10,0-68,0	57,1	42,8

Как видно из таблицы 2, при активировании глины удельная поверхность образца растет от 89,2 до 99,2 м<sup>2</sup>/г. При добавлении палладия растет удельная поверхность и общий объем пор, уменьшение содержания Pd до 0,1% на Pd/CaHMM приводит к увеличению удельной поверхности образца от 107,8 до 127,6 м<sup>2</sup>/г. Общий объем пор растет от 0,095 до 0,117 см<sup>3</sup>/г.

Меняющуюся пористую структуру наглядно иллюстрирует, рисунок 2.

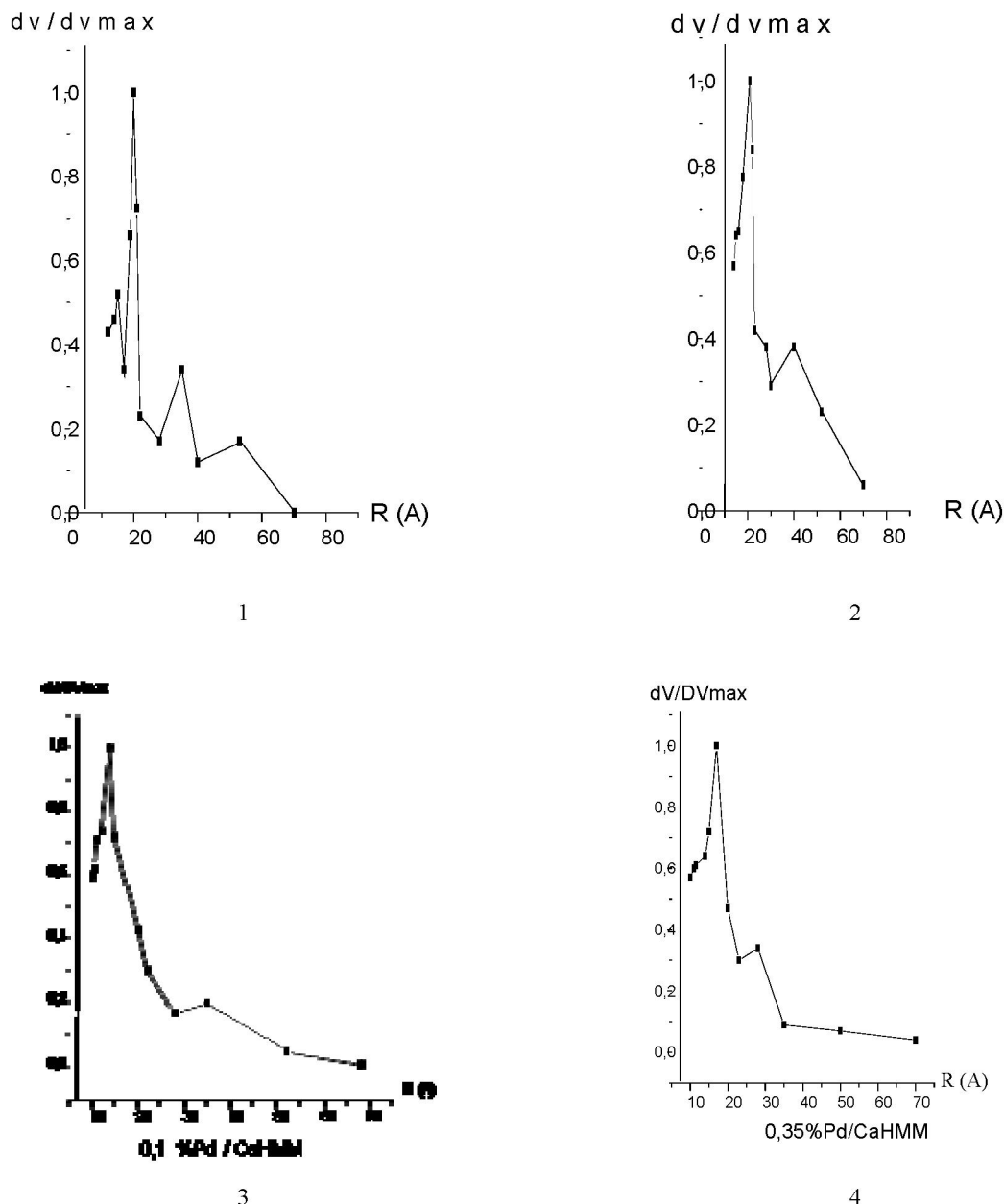


Рисунок 2 – Кривые распределения пор по их эффективным радиусам в Pd/CaHMM – композитном катализаторе в зависимости от содержания металла CaHMM (1).  
Обозначения кривых: CaMM (1); CaHMM (2); 0,1% Pd/CaHMM (3); 0,35% Pd/CaHMM (4)

Расчет распределения пор по размерам показал, что при уменьшении содержания Pd до 0,1% количество мезопор снижается от 52,7 до 42,8%, а количество микропор растет от 47,3 до 57,1% что отражается на снижении активности.

В таблице 4 и на рисунке 3 приведены данные по изомеризирующей активности Pd/CaHMM+HM, модифицированном морденитом в зависимости от содержания металла.

Введение морденита в состав Pd/CaHMM значительно повышает его изомеризирующую активность и селективность по изомерам. На 0,35%Pd/CaHMM+HM-катализаторе максимальный выход изогексанов, наблюдается при 400<sup>0</sup>С, который достигает 46,4%, при этом выход 2,2-диметилбутана составляет 25,8%. Конверсия н-гексана растет до 54,1% с селективностью по C<sub>4+</sub> 99,8%. Для сравнения максимальный выход изогексанов на бесцеолитных 0,35 и 0,1% Pd-катализаторах значительно ниже и составляет 37,8 и 27,8% соответственно (таблица 2). На 0,1%Pd+HM -катализаторе максимальный выход диметилбутана из н-гексана равен 26,0% при 400<sup>0</sup> С по сравнению с

Таблица 4 – Изомеризация н-гексана на Pd/CaНММ+НМ– композитном катализаторе

Кат-р	T, °C	α, %	S <sub>C6</sub> , %	S <sub>C4+</sub> , %	Выход продуктов реакции, %					
					{C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> }	i-Б	2М Б	2,2Д МБ	2МП	Сумма C <sub>7</sub>
0,35% Pd+НМ	250	7,9	81,6	100	–	–	0,2	3,9	2,5	1,3
	300	27,0	94,2	100	–	0,2	0,4	15,6	9,8	0,9
	350	41,0	93,3	99,7	0,1	0,3	1,0	22,8	15,4	1,3
	400	54,1	85,7	99,8	0,1	0,2	2,4	25,8	20,6	5,0
0,1% Pd+НМ	250	9,2	86,0	100	–	–	0,2	4,8	3,2	1,08
	300	33,3	92,3	99,9	0,04	0,15	0,6	18,0	12,2	1,8
	350	51,1	93,8	99,8	0,1	0,3	0,5	26,3	19,7	2,27
	400	54,3	88,9	99,7	0,16	0,4	0,4	26,0	19,8	5,12

C<sub>7</sub> -2,2 ДМП – 2,2-Диметилпентан; 2,4 ДМП – 2,4-Диметилпентан; 2,2,3ТМБ – 2,2,3-Триметилбутан; 3,3ДМП – 3,3-Диметилпентан; 2МГ - 2-Метилгексан; 3МГ – 3-Метилгексан; 3ЭП – 3-Этилпентан.

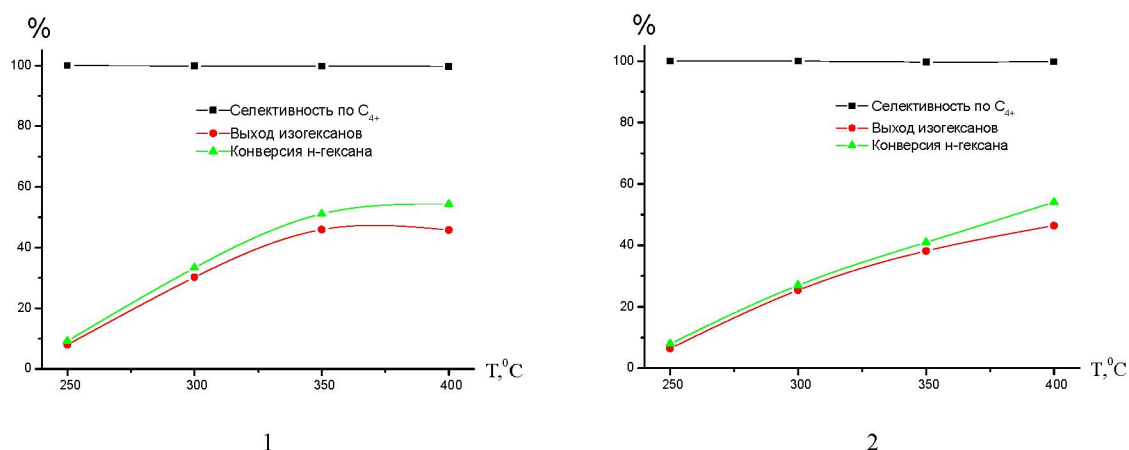


Рисунок 3 – Выход изогексанов, селективности и конверсии процесса изомеризации н-гексана на 0,1% Pd/CaНММ+НМ (1); 0,35%Pd/CaНММ+НМ (2)- катализаторов в зависимости от температуры процесса

25,8% на 0,35%Pd. По суммарному содержанию C<sub>6</sub>-изомеров (45,8%) 0,1% Pd-катализатор лишь незначительно уступает 0,35%Pd (46,4%). Найдено, что в исследованном интервале температур селективность по C<sub>4+</sub> изомерам для всех катализаторов сохраняется достаточно высокой 99,7–100%. При этом выход продуктов гидрокрекинга не превышает 0,1 % на 0,35%Pd/CaНММ+НМ при 400<sup>0</sup>С.

На основании данных низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ) определены текстурные характеристики Pd-катализаторов, модифицированных морденитом.

Таблица 5 – Сравнительные структурные и адсорбционные характеристики Pd- контактов на основе CaНММ модифицированных морденитом

Образец	S, m <sup>2</sup> /g	Общий объем пор, см <sup>3</sup> /г	R, Å	Относительное количество, %	
				Микропоры, (0-20Å)	Мезопоры, (20-80Å)
0,35% Pd/CaНММ+НМ	129,4	0,101	10,0-68,0	52,0	48,0
0,1% Pd/CaНММ+НМ	159,2	0,125	10,0-74,0	51,9	48,1

Как видно из таблицы 5, добавление морденита в палладиевые катализаторы, нанесенные на CaНММ+НМ приводит к значительному повышению удельной поверхности для 0,35%Pd с 107,8 (таблица 3) до 129,4 м<sup>2</sup>/г (таблица 5), при этом эффективный объем пор увеличивается с 0,095 до 0,101 мл/г. В случае 0,1% Pd модифицирование морденитом приводит к еще более значитель-

ному росту удельной поверхности: с 127,6 до 159,2 м<sup>2</sup>/г, а эффективного объема пор с 0,117 до 0,125 см<sup>3</sup>/г. Рост удельной поверхности и объема пор сопровождается небольшим изменением распределения пор по размерам, причем количество микропор несколько выше (52,0-51,9%), чем мезопор (48,1-48,0%) независимо от содержания палладия.

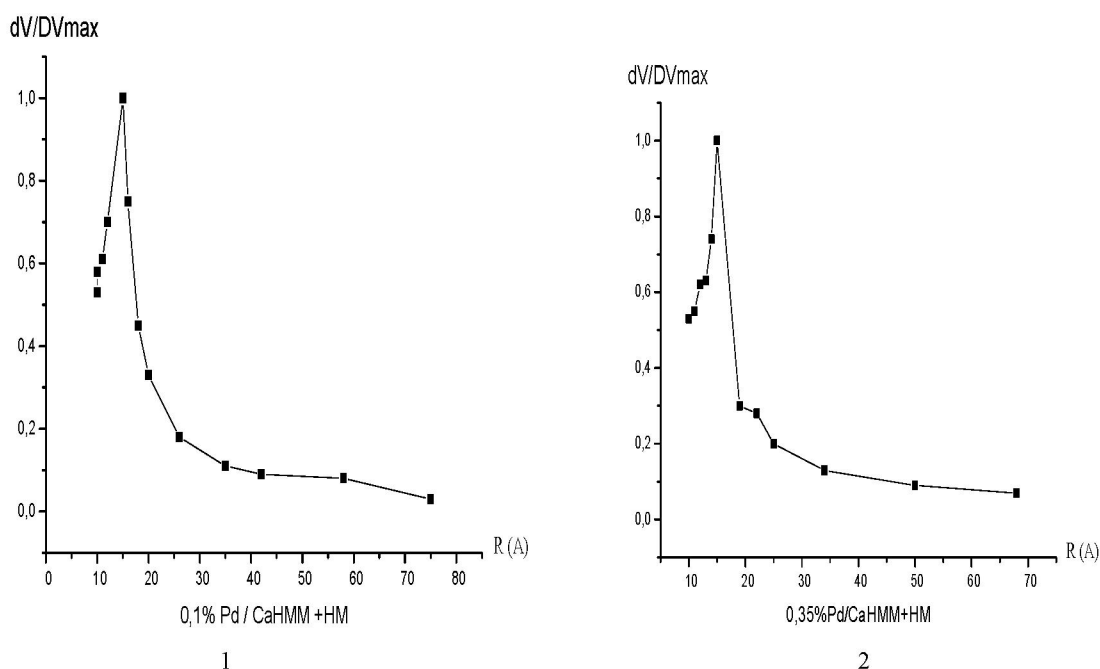


Рисунок 4 – Кривые распределения пор по их эффективным радиусам на Pd/CaHMM+HM-композитном катализаторе в зависимости от содержания металла. Обозначения кривых: 0,1% Pd/CaHMM+HM (1); 0,35% Pd/CaHMM+HM (2)

Таким образом, введение в катализатор морденита приводит к изменению текстурных характеристик Pd-катализаторов. Существенный рост изомеризирующей активности и выхода, C<sub>6</sub>- и C<sub>7</sub>-изомеров при изомеризации н-гексана обусловлено вероятно увеличением удельной поверхности и числа мезопор при модифицировании морденитом. Так, на 0,1%Pd/CaHMM+HM число мезопор растет с 42,8% до 48,0%. На этом катализаторе наблюдается максимальная конверсия н-гексана, равная 54,3% при 400<sup>0</sup>С. Наблюдается корреляция изомеризирующей активности и количества, образующихся на Pd-катализаторах диметилбутанов, с количеством мезопор.

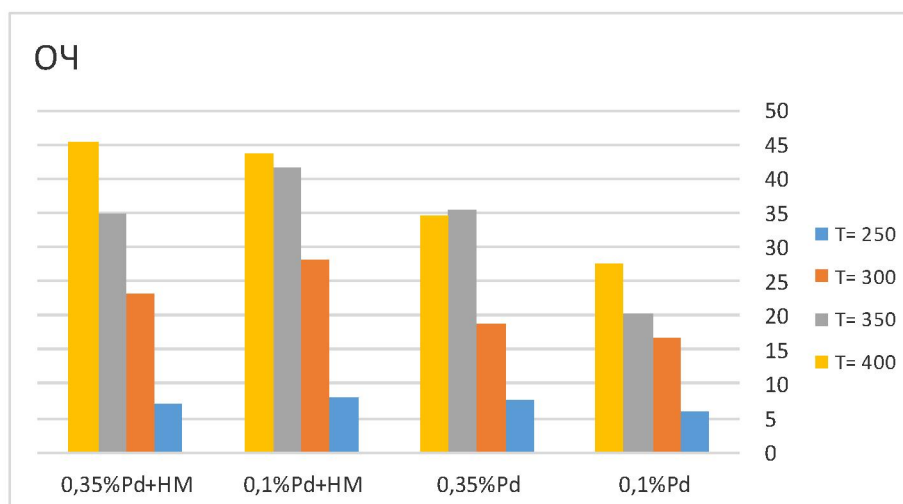


Рисунок 5 – Температурная зависимость прироста октанового числа продуктов изомеризации н-гексана на изученных 0,35%PdCaHMM и Pd/CaHMM + HM катализаторах расчетным методом

На рисунке 5 приведена зависимость прироста октанового числа продуктов изомеризации н-гексана на палладиевых катализаторах в зависимости от содержания Pd и при модифицировании морденитом.

Как видно из рисунка 5, прирост октанового числа значительно возрастает с увеличением температуры процесса и на катализаторах, модифицированных морденитом, что обусловлено ростом выходов, образующихся из н-гексана изомеров, в том числе дизамещенных, с высокими октановыми числами. Максимальный прирост о.ч. наблюдался на 0,35% Pd/CaHMM +HM.

На основании полученных результатов можно сделать заключение о перспективности Pd-катализаторов, нанесенных на кислотно активированный монтмориллонит в Ca-форме, которые характеризуются высокой изомеризирующей активностью и селективностью в процессе гидроконверсии н-гексана с получением высокооктановых изомеров.

Авторы благодарят сотрудников лаборатории физико-химических методов исследования за анализ образцов методами БЭТ и электронной микроскопии младшего научного сотрудника Нурмаканова Ержана и научного сотрудника Комашко Ларису Владимировну.

**Источник финансирования исследований.** Работа выполнена в рамках научно-технической программы «Создание основ производства продуктов нефти- и газопереработки на базе отечественных каталитических технологий».

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. – Киев: Наукова Думка, 1988. – 245 с.
- [2] Вакалова Т.В., Хабас Т.А., Верещагин В.И., Мельник Е.Д. Глины. Особенности структуры и методы исследования. – Томск: ТГС, 1998. – 121 с.
- [3] Баталова Ш.Б. Физико-химические основы получения и применения катализаторов и адсорбентов из бентонитов. – Алма-Ата: Наука, 1986. – 168 с.
- [4] Везенцев А.И., Воловичева Н.А. Вещественный состав и сорбционные характеристики монтмориллонит содержащих глин // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2007. – Т. 7, № 4. – С. 639-643.
- [5] Мерабишвили М.С. Бентонитовые глины. – М.: Гостехиздат, 1962.
- [6] Баталова Ш.Б., Мукитанова Т.Р., Джакишева Р.Д. // Изв. АН. КазССР. – 1977. – № 2. – С. 71-73.
- [7] Финевич В.П., Аллерт Н.А., Карпова Т.Р., Дулякин В.К. Композиционные материалы на основе кислотно-активированных монтмориллонитов // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2007. – Т. LI, № 4. – С. 69-73.
- [8] Шириязданов Р.Р., Николаев Е.А. Дизайн суперкислотных катализаторов олигомеризации нефтезаводских газов // Бутлеровские сообщения. – 2010. – Т. 20, № 6. – С. 74-81.
- [9] Каньгина О.Н., Четверикова А.Г., Стрекаловская А.Д., Варламова О.В. К вопросу о сорбционной очистке воды монтмориллонит содержащей глиной // Вестник ОГУ. – 2014. – № 9. – С. 160-163.
- [10] Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск: Наука, 1999. – С. 470.
- [11] Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. – Киев: Наукова Думка, 1975. – 351 с.
- [12] Сидоренко А.Ю., Сеньков Г.М., Агабеков В.Е. Влияние кислотной обработки на состав, структуру и каталитические свойства природного алюмосиликата в реакции изомеризации  $\alpha$ -пинена // Катализ в промышленности. – 2014. – № 1. – С. 15-25.
- [13] Gil A., Landia L.M. Recent advances in the synthesis and catalytic applications of pillared clays // Catal. Rev. Sci Eng. – 2000. – Vol. 42, N 1. – P. 145-212.
- [14] Gil A., Massinon., Grange P. Analysis and comparison of the microporosity in Al-, Zr- and Ti-pillared clays // Microporous Materials. – 1995. – Vol. 4, N 5. – P. 369-378.
- [15] Агабеков В.Е., Сеньков Г.М. Каталитическая изомеризация легких парафиновых углеводородов // Катализ в промышленности. – 2006. – № 5. – С. 31-41.
- [16] Лапидус А.Л., Ментюков Д.А., Дергачев А.А. и др. Изомеризация н-гексана на Pt-содержащих цеолитах L и эрионите // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2005. – № 7. – С. 9-12.
- [17] Травкина О.С., Куватова Р.З., Павлова И.Н., и др. Изомеризация н-гексана в присутствии катализатора на основе гранулированного морденита без связующих веществ // Нефтехимия. – 2015. – № 5. – С. 826-837.
- [18] Хаимова Т.Г., Мхитарова Д.А. Изомеризация как эффективный путь производства высокооктановых компонентов бензина // Информационно-аналитический обзор. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2005. – 80 с.
- [19] Ханхасаева С.Ц., Дашинамжилова Э.Ц., Рампилова В.В. Влияние термообработки на текстурные свойства монтмориллонита. // Вестник Бурятского государственного университета. – 2011. – № 3. – С. 134-138.
- [20] Закарина Н.А., Акурпекова А.К. Изомеризация пентан-гексановой фракции на Pt-катализаторе, нанесенном на пилларированный цирконием Таганском монтмориллоните // Вестник НАН РК. – 2017. – № 1. – С. 59-68.



Л. С. Джумабаева<sup>2</sup>, Н. А. Закарина<sup>1</sup>, Г. Ж. Елигбаева<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Д. В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты, Алматы, Қазақстан,

<sup>2</sup>Қ. И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті, Алматы, Қазақстан

### н-ГЕКСАНДЫ Са-ФОРМАДАҒЫ ҚЫШҚЫЛДЫ-БЕЛСЕНДІРІЛГЕН МОНТМОРИЛЛОНИТКЕ ЖАҒЫЛҒАН Pd-КАТАЛИЗАТОРЛАРДА ИЗОМЕРЛЕУ

**Аннотация.** Pd/CaНММ катализаторлары алынып және н-гександы изомерлеу реакциясында сыналған болатын. Алынған нәтижелер бойынша анықталғаны: палладийдің мөлшерін 0,35%-дан 0,1%-ға азайту белсенділіктің төмендеуіне әкеледі, алайда C<sub>4+</sub> бойынша тұрақты және барынша жоғары болып қалады - 99,6-100%. Н-гексанның 0,35% Pd-катализаторындағы ең жоғары конверсиясы 400<sup>0</sup>С температура жағдайында 45,1%, ал 0,1% Pd-катализаторында тура сол температура жағдайында 32,4% құрайды. Измерлеудің аса маңызды өнімдерінің бірі диметилбутан болып табылады, 0,35% Pd-жанасудағы ең көп шығуы 350<sup>0</sup>С жағдайында 21,3% құрайды. 0,1% Pd-катализаторында диметилбутанның шығуы азайып және 400<sup>0</sup>С жағдайында 16,5% құрайды. Морденитті қосу тіпті төмен пайызды катализатордың өзінде белсенділік пен селективтілікті едәуір арттырады. 0,35%Pd/CaНММ+НМ-катализаторында н-гексанның конверсиясы 400<sup>0</sup>С жағдайында 54,1%-ға артады, ал 2,2-диметилбутанның шығуы 25,8% құрайды. 0,1%Pd+НМ-катализаторда н-гексанның конверсиясы 54,3%-ды, ал диметилбутанның ең көп шығуы 400<sup>0</sup> жағдайында 26,0% құрайды, бұл 0,35% Pd катализаторындағы 25,8% мөлшерімен салыстырғанда аздап жоғары.

Изогександардың цеолитсіз 0,35 және 0,1% Pd-катализаторларда ең көп мөлшерде шығуы соған сәйкес 37,8 және 27,8% құрайды. Құрамында мордениті бар 0,35%Pd/CaНММ+НМ-катализаторда C<sub>6</sub>-изомерлердің шығу мөлшері 46,4%, төмен пайызды 0,1%Pd+НМ катализаторда 45,8% құрайды.

Октандық санның өсуі процестің температурасы өскен сайын, сондай-ақ морденитпен түрлендірілген катализаторларда артып отырады. Октандық санның барынша өсуі 0,35% Pd/CaНММ +НМ катализаторында байқалды.

**Түйін сөздер:** изомерлеу, н-гексан, белсендірілген монтмориллонит, катализатор, палладий.

#### Сведения об авторах:

Закарина Н. А. – д.х.н., проф., ИТКЭ им Д. В. Сокольского, Алматы, nelly\_zakarina@rambler.ru

Джумабаева Л. С. – PhD-докторант, КазНИТУ им. К. И. Сәтбаева, Алматы, djumabaevals@mail.ru

Елигбаева Г. Ж. – д.х.н., проф., КазНИТУ им. К.И. Сәтбаева, Алматы, G.Yeligbayeva<gulzhakh@yandex.ru>