

## NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN  
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 419 (2016), 104 – 110

UDC 665.656.2;622.361.16

**N.A.Zakarina, A.K.Akurpekova, O.Dalelkhanuly**

JSC« D.V.Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry», Almaty

[akurpekova@mail.ru](mailto:akurpekova@mail.ru)

### STABILITY OF Pt-CATALYST APPLIED ON ALUMINIUM PILLARED MONTMORILLONITE IN N-HEXANE ISOMERIZATION

**Abstract.** The stability of Pt-catalysts supported on aluminum pillared montmorillonite in an isomerization of the n-hexane is studied. Tests carried out within 30 hours. It is shown that the greatest falling of activity from initial is observed after 12 hours of tests (from 58,1% to 46,4%) then the catalyst comes to the standard value of conversion equal to 53,0% and high selectivity (97,6%) on C<sub>6+</sub>-isomers and 94,4% on C<sub>6</sub> isomers. For the lowering of the cost of isomerisation catalysts at the preservation of its efficiency optimum compositions of nanodimensional Pt/AlNaHMM-catalysts for an isomerization of n-hexane with the lowered content of Pt(0,1%) have been developed, which the conversion of n-hexane reaches 42,6% with the selectivity on C<sub>6+</sub> isomers close to 100%. This catalyst was tested after regeneration at the temperatures 500, 600 and 650<sup>o</sup>C. In case of temperature increase of regeneration to 600<sup>o</sup>C, conversion of n-hexane grows to 37,8% in comparison with 22,5% on the catalyst of the same structure, but regenerated at lower temperature 500<sup>o</sup>C. In case of further increase of temperature regeneration of the catalyst to 650<sup>o</sup>C the conversion of n-hexane sharply decreases to 7,0% in comparison with 37,8% on the catalyst regenerated at 600<sup>o</sup>C.

**Key words:** Isomerization, pillared montmorillonite, catalysts, n-hexane, stability, aluminium, dimethylbutan; methylpentan; dimethylpentan.

УДК 665.656.2;622.361.16

**Н.А.Закарина, А.К. Акурпекова, О.Далелханулы**

(АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», г. Алматы)

### СТАБИЛЬНОСТЬ Pt-КАТАЛИЗАТОРОВ, НАНЕСЕННЫХ НА АЛЮМИНИЕВЫЙ СТОЛБЧАТЫЙ МОНТМОРИЛЛОНИТ, В ИЗОМЕРИЗАЦИИ Н-ГЕКСАНА

**Аннотация.** Изучена стабильность Pt-катализаторов, нанесенных на алюминиевый столбчатый монтмориллонит в изомеризации н-гексана. Испытания проводили в течение 30 часов. Показано, что на 0,35%Pt/Al(2,5)NaHMM – катализаторе наибольшее падение активности от начальной наблюдается после 12 часов испытаний (от 58,1% до 46,4%), после чего катализатор выходит на стандартный режим с конверсией 53,0 % и высокой селективностью 97,6 % по C<sub>6+</sub>-изомерам и 94,4 % по C<sub>6</sub>-изомерам. Для снижения стоимости катализаторов изомеризации при сохранении их эффективности были разработаны оптимальные составы наноразмерных Pt/AlNaHMM-катализаторов изомеризации н-гексана с пониженным содержанием Pt=0,1%, на которых конверсия н-гексана достигает 42,6% при селективности по C<sub>6+</sub>-изомерам, близкой к 100%. Этот катализатор испытан после регенерации при 500, 600 и 650<sup>o</sup>C. При повышении температуры регенерации до 600<sup>o</sup>C, конверсия н-гексана растет до 37,8% по сравнению с 22,5% на катализаторе такого же состава, но регенерированного при более низкой температуре 500<sup>o</sup>C. При дальнейшем повышении температуры регенерации катализатора до 650<sup>o</sup>C конверсия н-гексана резко снижается до 7,0% по сравнению с 37,8% на катализаторе, регенерированном при 600<sup>o</sup>C.

**Ключевые слова:** изомеризация, столбчатый монтмориллонит, катализатор, н-гексан, стабильность, алюминий, диметилбутан, метилпентан, диметилпентан.

**Введение.** Процесс изомеризации парафиновых углеводородов нефти в последние годы приобрел высокую актуальность в связи с переходом к использованию более эффективных и экологически безопасных топлив [1-3]. В мировой нефтеперерабатывающей промышленности происходит переход малотоннажного процесса скелетной изомеризации  $C_5$ - $C_6$  углеводородов в высокооктановые изопентаны и диметилбутаны в базовые производственные мощности, что требует новых высокоэффективных катализаторов [4-6].

В качестве объекта для приготовления катализаторов нами был использован природный монтмориллонит Таганского месторождения, модифицированный путем пилларирования оксидами Al, Zr, Ti, Fe. Интеркалирование каталитически активных металлов в структуру слоистых силикатов приводит к образованию на поверхности окислительно-восстановительных центров, что позволяет им выступать одновременно в качестве кислотных и окислительных катализаторов. Исследования, проведенные нами ранее, а также проведенные в рамках настоящего проекта, показали перспективность использования слоистых глин в процессах превращения углеводородов [7-9]. Целью настоящей работы было определение стабильности работы платиновых катализаторов, нанесенных на пилларированный алюминием монтмориллонит, изучение влияния добавок морденита и количества платины на эффективность разработанных катализаторов, а также разработка способов их регенерации. Осуществление процессов изомеризации возможно путем создания производства катализаторов и установок с неподвижным слоем катализаторов для проведения самого процесса, что имеет большое значение для повышения экспортного потенциала Республики Казахстан.

### Экспериментальная часть

Синтез столбчатого алюминиевого монтмориллонита (AlNaHMM) на основе Таганского MM описан нами ранее [7]. Соотношение  $Al^{3+}/NaHMM$  составляло 2,5 ммоль  $Al^{3+}/г NaHMM$ . Pt (0,1-0,35 масс.%). Катализаторы готовили методом пропитки смешанного композита из столбчатого алюминиевого монтмориллонита и морденита HM (15 мас.%) растворами  $H_2PtCl_6$ , с последующим термическим разложением ( $500^{\circ}C$ ) до оксидов и восстановлением в токе водорода при  $450^{\circ}C$ , при атмосферном давлении водорода, мольном соотношении  $H_2:C_6H_{14}=3,5$  и объемной скорости подачи н-гексана, составляющей  $0,82 ч^{-1}$ .

### Результаты и их обсуждение

Работающие в промышленности катализаторы должны выдерживать длительные нагрузки. 0,35%Pt/Al(2,5)NaHMM – катализатор с начальной активностью 58,1 % и селективностью по  $C_{6+}$ -изомерам 99,8%, а по  $C_6$ -изомерам 98,8 % был испытан на длительность работы в изомеризации н-гексана (рисунок 1).

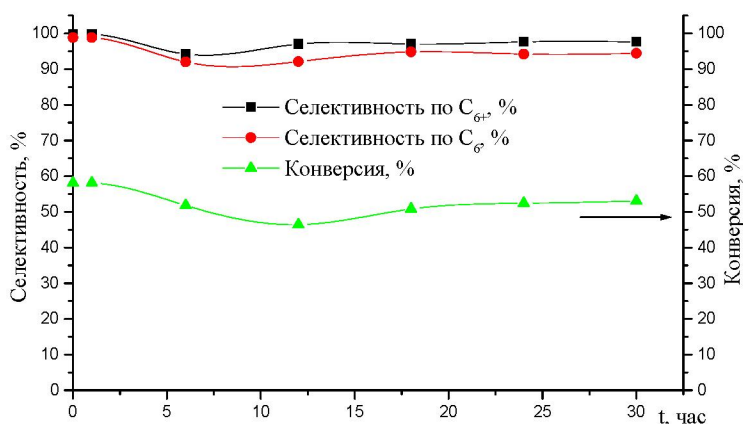


Рисунок 1 – Результаты длительных испытаний 0,35% Pt/Al(2,5)NaHMM катализаторе при  $350^{\circ}C$

Наибольшее падение активности от начальной наблюдается после 12 часов испытаний (от 58,1% до 46,4%), после чего катализатор выходит на стандартный режим со степенью конверсии 53,0 % и высокой селективностью 97,6 % по  $C_{6+}$ -изомерам и 94,4 % по  $C_6$ -изомерам. Среди продуктов реакции после прохождения минимума на кривой зависимости конверсии от длительности эксперимента отмечено образование 14,1% 2,2-диметилбутана. Интересно, что согласно данным РФА после 30 часов испытаний у катализатора наблюдается дополнительное увеличение базального рефлекса  $d_{001}$  на 3Å, свидетельствующее о дальнейшем расширении слоев ММ.

Анализ существующих тенденций в разработке новых катализаторов изомеризации показывает, что прогресс в повышении технического уровня промышленных катализаторов состоит в снижении содержания Pt и Pd в соответствующих катализаторах. Для снижения стоимости катализаторов изомеризации при сохранении их эффективности были разработаны оптимальные составы наноразмерных Pt/AlNaНММ-катализаторов изомеризации н-гексана с пониженным содержанием Pt=0,1%, на которых конверсия н-гексана достигает 42,6% при селективности по  $C_{6+}$ -изомерам, близкой к 100%.

Модифицирование морденитом этого катализатора приводит к росту конверсии н-гексана при всех температурах, а максимальная конверсия наблюдается при 400<sup>0</sup>С. Результаты длительных испытаний этого катализатора показали наиболее значительное падение активности в первые 8-9 минут испытаний до установления стационарной конверсии н-гексана.

Таблица 1 - Результаты длительных испытаний на 0,1%Pt/Al(5,0)NaНММ+НМ катализаторе при 400<sup>0</sup>С в изомеризации н-гексана

Время, ч	$\alpha$ , %	$S_{C_6}$ , %	$S_{C_{6+}}$ , %	Выход продуктов реакции, %									
				{C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> }	2 МБ	2,2Д МБ	2МП	2, Д МП	2,4 Д МП	2,2,3Т МБ	2МГ	3 ЭП	Н-Гепт
0	46,1	85,0	93,7	1,5	1,2	22,9	16,3	0,1	0,5	2,1	1,2	0,1	0,2
1	35,1	87,7	96,6	0,5	0,6	17,9	12,9	0,1	0,5	1,7	0,7	0,1	0,1
2	34,2	87,4	96,8	0,4	0,6	17,4	12,5	0,1	0,5	1,8	0,7	0,1	0,1
3	35,2	87,2	96,9	0,4	0,6	17,9	12,8	0,1	0,5	2,0	0,7	0,1	0,1
4	32,5	86,8	97,2	0,3	0,5	16,2	12,0	0,1	0,5	2,0	0,7	0,1	0,1
5	31,8	87,1	97,2	0,3	0,5	16,0	11,7	0,1	0,6	1,8	0,6	0,1	0,1
6	30,2	63,7	96,0	0,6	0,5	15,5	11,0	0,1	0,6	1,3	0,4	0,1	0,1
7	31,4	87,6	95,5	0,8	0,5	16,2	11,3	0,1	0,6	1,3	0,4	0,1	0,1
8	22,9	87,8	96,5	0,4	0,3	11,7	8,4	0,1	0,5	1,0	0,3	0,1	0,1
9	21,2	87,3	96,6	0,2	0,2	10,6	7,9	0,1	0,5	1,2	0,3	0,1	0,1
10	20,6	87,9	97,6	0,2	0,2	10,4	7,7	0,1	0,5	1,1	0,2	0,1	0,1
11	24,4	86,9	96,7	0,4	0,3	12,2	9,0	0,1	0,6	1,2	0,4	0,1	0,1
12	22,7	87,2	96,9	0,3	0,3	11,7	8,1	0,1	0,5	1,2	0,3	0,1	0,1
13	24,4	88,1	97,5	0,2	0,3	12,5	9,0	0,2	0,5	1,2	0,3	0,1	0,1
14	23,0	87,8	97,0	0,3	0,3	11,9	8,3	0,1	0,5	1,1	0,3	0,1	0,1
15	21,7	88,0	97,7	0,2	0,2	11,1	8,0	0,1	0,5	1,1	0,3	0,1	0,1
16	24,9	86,7	96,8	0,4	0,3	12,5	9,1	0,1	0,6	1,3	0,4	0,1	0,1
17	23,9	87,9	97,1	0,3	0,3	12,1	8,9	0,1	0,5	1,2	0,3	0,1	0,1
18	23,4	88,0	97,0	0,3	0,3	11,9	8,7	0,1	0,5	1,1	0,3	0,1	0,1
19	23,1	87,9	97,0	0,3	0,3	11,8	8,5	0,1	0,5	1,1	0,3	0,1	0,1
20	22,3	87,9	97,3	0,2	0,3	11,6	8,0	0,1	0,5	1,1	0,3	0,1	0,1
21	25,0	87,2	96,8	0,4	0,3	12,6	9,2	0,1	0,6	1,2	0,4	0,1	0,1
22	23,7	87,3	97,0	0,3	0,3	11,9	8,8	0,2	0,6	1,1	0,3	0,1	0,1
23	23,0	86,5	96,5	0,4	0,3	11,6	8,3	0,2	0,6	1,1	0,3	0,1	0,1
24	22,1	88,7	97,5	0,3	0,2	11,4	8,2	0,1	0,6	0,9	0,2	0,1	0,05
25	19,8	88,9	97,5	0,2	0,2	10,5	7,1	0,1	0,4	0,9	0,2	0,1	0,1
26	23,5	87,2	97,9	0,1	0,3	11,7	8,8	0,1	0,6	1,3	0,4	0,1	0,1
27	24,1	88,4	97,9	0,2	0,2	12,2	9,1	0,2	0,5	1,2	0,3	0,1	0,1
28	15,6	84,0	96,2	0,3	0,2	7,5	5,6	0,2	0,7	0,7	0,2	0,1	0,1
29	19,3	87,6	97,4	0,2	0,2	9,7	7,2	0,1	0,6	0,9	0,2	0,1	0,1
30	20,2	87,6	97,0	0,3	0,2	10,2	7,5	0,1	0,6	0,9	0,2	0,1	0,1

При дальнейших испытаниях конверсия н-гексана сохраняет постоянное значение, равное 22-24%. Эти результаты графически представлены на рисунке 2.

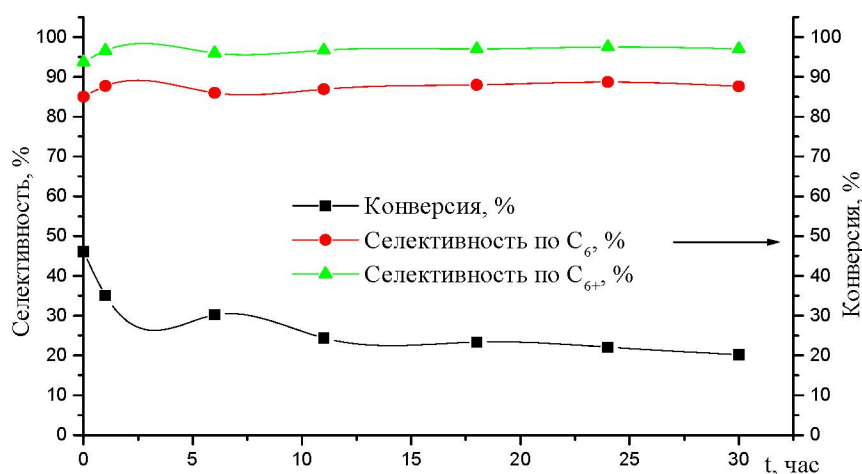


Рисунок 2 – Результаты длительных испытаний 0,1% Pt/Al(5,0)NaHMM+HM катализаторе при 400<sup>0</sup>С.

Обращает на себя внимание высокая селективность по C<sub>6</sub>- и C<sub>6+</sub>-изомерам, которая практически мало меняется в течение 30-часовых испытаний и даже имеет тенденцию к небольшому росту.

Представляет интерес изучить влияние окислительной обработки катализатора при 500<sup>0</sup>С, способствующей выжигу кокса, на изомеризирующую активность катализатора (таблица 2).

Таблица 2 - Результаты испытаний 0,1%Pt/Al(5,0)NaHMM+HM катализатора при 400<sup>0</sup>С в изомеризации н-гексана после регенерации при 500, 600 и 650<sup>0</sup>С

T <sup>0</sup> С	α, %	S <sub>C<sub>6</sub></sub> , %	S <sub>C<sub>6+</sub></sub> , %	Выход продуктов реакции, %										
				{C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	i-Б	2М Б	2,2Д МБ	2М П	2,2 Д МП	2,4Д МП	2,2, 3Т МБ	2М Г	3ЭП	Н-Геп т
500	22,5	84,4	92,9	1,2		0,3	11,1	7,9		0,5	1,0	0,3	0,1	0,1
600	37,8	79,1	91,3	2,3	0,2	0,7	17,6	12,3	0,4	0,6	2,3	0,8	0,5	0,1
650	7,0	44,3	82,8	1,2	-	0,1	1,8	1,3	0,1	0,1	2,0	0,2	0,2	-

Из представленных результатов видно, что после стадии регенерации при 500<sup>0</sup>С устанавливается стационарное значение конверсии и небольшой рост выхода изогексанов при одновременном увеличении выхода продуктов гидрокрекинга и уменьшении селективности по изомерам. Однако, регенерация катализатора в этих условиях не приводит к восстановлению начальной конверсии и селективности по изомерам. Возможно, для полного выжигания углерода требуется окислительная обработка катализатора при более высокой температуре (550-600<sup>0</sup>С).

В таблице 2 показаны результаты испытаний 0,1%Pt/Al(5,0)NaHMM+HM катализатора после регенерации при 500, 600 и 650<sup>0</sup>С. Как видно, из таблицы 2 при повышении температуры регенерации до 600<sup>0</sup>С, конверсия н-гексана растет до 37,8% по сравнению с 22,5% на катализаторе такого же состава, но регенерированного при более низкой температуре. Если конверсия н-гексана с повышением температуры регенерации до 600<sup>0</sup>С растет, то селективность по C<sub>6+</sub> и по C<sub>6</sub> снижается на 5,3-1,6% соответственно. Среди продуктов гидроизомеризации н-гексана наибольшее содержание среди C<sub>6</sub>-изомеров приходится на 2,2 диметилбутан- и 2-метилпентан, причем количество изогексанов, образующихся на катализаторе регенерированном при 600<sup>0</sup>С составляет 29,9%, в то время как при T<sub>рег.</sub>=500<sup>0</sup> количество изо-C<sub>6</sub> равно 19%. Однако относительное количество изо-C<sub>6</sub> с ростом температуры регенерации от 500 до 600<sup>0</sup>С снижается от 84,4 до 79,1%. В продуктах реакции наряду с изогексанами было идентифицировано 4,6% изогептанов различного строения на катализаторах, регенерированных при 600<sup>0</sup>С, что в 2,4 раза

больше, чем на катализаторе, регенерированном при 500<sup>0</sup>С. Если определить относительное содержание изо-С<sub>7</sub> (от суммы всех продуктов) то можно видеть, что с ростом температуры регенерации катализатора относительное количество изо-С<sub>7</sub> растет от 8,4% до 12,2%

При дальнейшем повышении температуры регенерации катализатора до 650<sup>0</sup>С конверсия н-гексана резко снижается до 7,0% по сравнению с 37,8% на катализаторе, регенерированном при 600<sup>0</sup>С. Содержание 2,2 ДМБ растет с повышением температуры регенерации с 600 до 650<sup>0</sup>С от 11,1 до 17,6%, а 2МП с 7,9 до 12,3% на 0,1%Pt/Al(5,0)NaHMM+HM катализаторе. Количество продуктов гидрокрекинга растет с 1,2 до 2,3%. При этом относительное количество продуктов гидрокрекинга по сравнению с изомерами увеличивается почти в три раза с 6,1% на катализаторе, регенерированном при 600<sup>0</sup>С до 17,1% на катализаторе с температурой регенерации, равной 650<sup>0</sup>С. Следует отметить, что с повышением температуры регенерации до 650<sup>0</sup>С одновременно с падением конверсии н-гексана наблюдается значительное уменьшение селективности по изогексанам (с 79,1 до 44,3%) и существенный рост количества изо-С<sub>7</sub> до 5,7% при Трег.=650<sup>0</sup>С, что в относительном выражении составляет 81,4%.

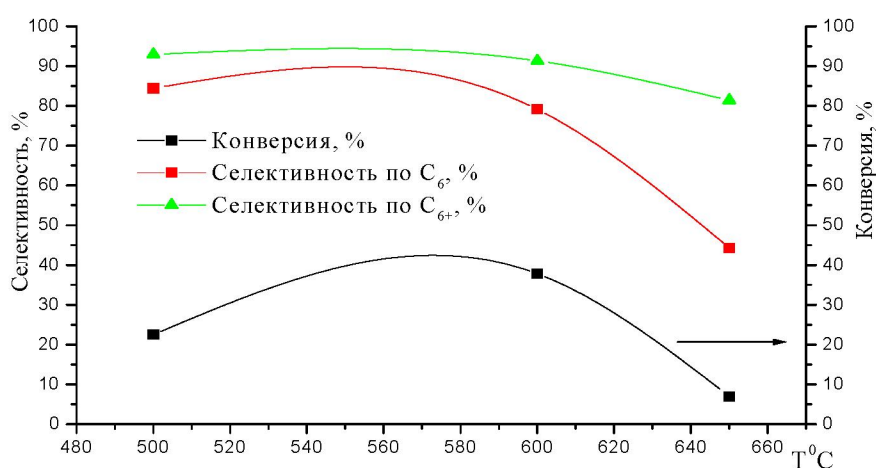


Рисунок 2 – Влияние температуры регенерации 0,1% Pt/Al(5,0)NaHMM+HM катализатора на конверсию н-гексана и селективность по изомерам

Влияние температуры регенерации 0,1% Pt/Al(5,0)NaHMM+HM катализатора на конверсию н-гексана и селективность по изомерам наглядно представлено на рис.2. Суммируя полученные результаты, можно сказать, что оптимальная температура для регенерации катализатора этого состава равна 600<sup>0</sup>С.

Из представленных результатов можно сделать вывод о том, что с повышением температуры регенерации конверсия н-гексана, выход изогексанов и селективность по C<sub>6+</sub> проходят через максимум при 600<sup>0</sup>С. Рост температуры регенерации катализатора указанного состава способствует образованию изогептанов, относительное количество которых увеличивается с 8,4% на катализаторе с Трег.=500<sup>0</sup> до 12,2 и 81,4% на катализаторах, регенерированных при 600 и 650<sup>0</sup>С соответственно, и усиливает процессы гидрокрекинга в относительных единицах от 5,3 до 6,1 и 17,1% при Трег.=500,600 и 650<sup>0</sup>С соответственно. Это может быть связано с изменением спектра кислотности изученного катализатора, что будет исследовано в дальнейшем.

Сопоставление активности цеолитсодержащих (0,3%Pd/ZSM-5) и синтезированных нами бесцеолитных катализаторов с близкими концентрациями активного металла показало, что выход изо-С<sub>6</sub> на Pd/ZSM-5 при 340<sup>0</sup>С не превышает 43,8%, в то время как на этом катализаторе образуется большое количество газообразных С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub>-углеводородов (35,8 %) [10–12], в то время как на 0,35%Pd/Al(5,0)NaHMM при 400<sup>0</sup>С из н-гексана с выходом 51,8% образуются изомеры при полном отсутствии продуктов гидрокрекинга [7,13]. Низкая селективность по изомерам обнаружена также при гидроконверсии н-гексана на Pt- и Pd/USY катализаторах из-за параллельно протекающего процесса гидрокрекинга [14–15]. При 300<sup>0</sup>С на Pt/USY в H- и NH<sub>4</sub>-формах селективность по С<sub>6</sub>-изомерам составила 62,6 и 55,2%, а выход продуктов гидрокрекинга 24,2 и

33,5%. На поликатионных формах 0,5 % Pd-содержащих Y-цеолитов (0,5%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2%CoO, 2%NaY) при конверсии н-гексана 81,1 %, селективность по изогексанам составила 54,4%. На долю продуктов крекинга приходится 44,1% [16-18]. Лишь повышение кислотности Pt-USY-катализаторе путем модифицирования водными растворами фосфорной и борной кислот позволило увеличить селективность процесса до 90-94% при 40-55% конверсии н-гексана [19-21]. Приведенные литературные данные наглядно свидетельствуют, таким образом, о преимуществах бесцеолитных каталитических систем на столбчатых глинах.

Предложенные бесцеолитные платиновые катализаторы характеризуются высокой изомеризующей активностью с образованием только C<sub>6</sub>- C<sub>7</sub>-изомеров при полном отсутствии продуктов гидрокрекинга, что позволяет рекомендовать их для практического использования. На катализаторы изомеризации н-гексана получены предпатенты [22.23]. Эти же составы катализаторов показали высокую стабильность при длительных испытаниях.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мириманян А.А., Вихман А.Г., Мкртычев А.А. Промышленный опыт работы установок изомеризации пентан-гексановой фракции. Нефтепереработка и нефтехимия. 2006–№4 – С. 22-31.
- [2] Кузнецова Л.И., Казбанова А.В., Кузнецов П.Н. Текстуальные свойства и кристаллическая структура модифицированного вольфрамата-анионами диоксида циркония катализатора изомеризации легких алканов. Нефтехимия. –2015. –Т.52, №5. – С. 377-382.
- [3] Агабеков В.Е., Сеньков Г.М. Каталитическая изомеризация легких парафиновых углеводородов Катализ в промышленности. –2006. №5. –С.31-35.
- [4] Иванова А.А., Гильмутдинов А.Т. Изомеризация пентан-гексановой фракции. II Всеросс. науч.-техн. конф. «Высокие технологии в современной науке и технике»– 2013. –Т.2 С. 59-63.
- [5] Иванова А.А., Гильмутдинов А.Т. Исследование низко- и среднетемпературной изомеризации пентан-гексановой фракции. Нефтегазовое дело -2013. -№1. –С.341-348.
- [6] Боруцкий П.Н., Подклетнова Н.М., Козлова Е.Г., Меерович Е.А., Сорокин А.А., Красий Б.В. Способ приготовления катализатора для изомеризации углеводородов C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>. Катализ в промышленности. -2012, №1. –С.23-27.
- [7] Закарина Н.А., Акурпекова А.К., Волкова Л.Д., Григорьева В.П., Шаповалов А.А. Изомеризация н-гексана на Pd-содержащем столбчатом алюмоцирконий-монтмориллоните. Известия НАН РК, Серия химическая. 2005. №5. С.3-7.
- [8] Закарина Н.А., Малимбаева М.М., Акулова Г.В. Pt-катализаторы на столбчатом цирконийсодержащем монтмориллоните в изомеризации н-гексана. Известия НАН РК. Сер. хим. – 2007. – № 3. – С. 27-31.
- [9] Закарина Н.А., Волкова Л.Д., Акурпекова А.К., Комашко Л.В., Яскевич В.И. Изомеризация н-гексана на Pt цеолитсодержащем столбчатом титановом монтмориллоните //Нефтепереработка и нефтехимия. – 2015. –№3. – С. 21- 23.
- [10] Лапидус А.Л., Ментюков Д.А., Дергачев А.А., Мишин И.В., Силакова А.А. Изомеризация н-гексана на Pt-содержащих цеолитах I и эрионите. Нефтепереработка и нефтехимия. – 2005. №7. – С.9-12.
- [11] Sharath R. Kirumakki, Nnagaraju, Komandur V.R. Chary. Sankarasubbier a facile o-alkylation of 2-naphthol over zeolites HB, HY and HZSM-5 using dimethyl carbonate and methanol. J.Catal.- 2004. - V.221. - P.549-559.
- [12] Восьмерикова Л.Н., Ечевский Г.В., Восьмериков А.В. Неокислительная конверсия природного газа на W-содержащих цеолитах типа ZSM-5. Нефтепереработка и нефтехимия. - 2006. - №12. - С.34-39.
- [13] Zakarina N. A., Volkova L. D., Akurpekova A. K., Komashko L. V. Isomerization of n-hexane on platinum, palladium, and nickel catalysts deposited on columnar montmorillonite. Petroleum Chemistry. – 2008. Vol. 48. – №3, P. 187-193.
- [14] Blomsma E., Martens J.A., Jacobs P.A. Isomerization and hydrocracking of heptane over bimetallic bifunction Pt Pd/H-β and Pt Pd/USY zeolite catalysts. J. Catal. – 1997. – Vol.165, №2. – P.241-247.
- [15] Zhang W., Smirniotis P.G. Effect of zeolite structure and acidity on the product selectivity and reaction mechanism for n-octane hydroisomerization and hydrocracking. J. Catal. – 1999. – Vol.182, №2. – P.400-407.
- [16] Китаев Л.Е., Букина З.М., Ющенко В.В., Абрамова А.В., Сливинский Е.В. Изменение кислотных и каталитических свойств ультрастабильного цеолита Y в результате модифицирования водными растворами фосфорной и борной кислот. Нефтехимия. – 2003. – Т.43, №3. – С.179-187.
- [17] Corolleur S., Corolleur S., Gault F.G. The mechanisms of hydrogenolysis and isomerization of hydrocarbons on metals. VI. Isomerization of labeled hexanes on a 0,2 % platinum – alumina catalyst. J. of Catal. 1972. Vol.24, №3. - P.385-400.
- [18] Смоликов М.Д., Гончаров В.Б., Садовская Е.М., Казанцев К.В., Затолокина Е.В., Кирьянов Д.И., Паукшпитс Е.А., Бальжинимаев Б.С., Белый А.С. Изучение роли состояния платины в катализаторах Pt/ SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для изомеризации н-гексана. Катализ в промышленности. – 2013. №6. –С.51-60.
- [19] Hernandez-Pichardo M.L., de la Fuente J.A. Montoya, Del Angel P., Vargas A., Navarrete J., Hernandez I., Conzalez-Brambila M. High-throughput study of the iron promotional effect over Pt/WO<sub>x</sub> – ZrO<sub>2</sub> catalysts on the skeletal isomerization of n-hexane. Appl. Catal. A. – 2012. –V.431-432. – P.69-78.
- [20] Song Yuegin, Tian Jing, Ye Yurong, Jin Yaqing, Zhou Xiaolong, Wang Jin-An, Xu Longya. Effects of calcinations temperature and water-washing treatment on n-hexane hydroisomerization behavior of Pt-promoted sulfated zirconia based catalysts. 4 International Symposium on New Catalytic Materials, Cancun, Aug., 2011. Catal. Today. 2013. –V.212. –P.108-114.
- [21] Ибрагимов А.А., Вильданов Ф.Ш., Газизова Э.Р., Габбасова А.В. Исследование влияния бензола на реакцию изомеризации н-гексана, катализируемую хлоралюминатной ионной жидкостью. Башк. хим. ж. 2013. –Т.20. №4. –С.5-8.
- [22] Предпатент 18180 РК. Катализатор гидроизомеризации н-алканов. Закарина Н.А., Волкова Л.Д., Акурпекова А.К.; опубл. 15.01.07, Бюл. № 1. -2с.
- [23] Предпатент 19256 РК. Катализатор гидроизомеризации н-алканов. Закарина Н.А., Волкова Л.Д., Акурпекова А.К.; опубл. 15.04.08, Бюл. № 4. -3с.

REFERENCES

- [1] Mirimanyan A.A., AG Wichmann., Mkrtychev A.A. *Neftepererabotka i neftekhimiya*, **2006**, 4, 22-31 (in Russ.).
- [2] Kuznetsova L.I., Kazbanova A.V., Kuznetsova P.N. *Neftekhimiya*, **2015**, 4, 377-382 (in Russ.).
- [3] Agabekov V.E., Sen'kov G.M. *Catalis v promyshlennosti*, **2006**, 5, P. 31-35 (in Russ.).
- [4] Ivanova A.A., Gil'mutdinov A.T. *Vserosc. nauch.-tehn. konf. «Vysokie tehnologii v sovremennoj nauke i tehnike»*, **2013**, 2, P. 59-63 (in Russ.).
- [5] Ivanova A.A., Gil'mutdinov A.T. *Neftegazovoe delo*, **2013**, 1, P. 341-348 (in Russ.).
- [6] Boruckij P.N., Podkletnova N.M., Kozlova E.G., Meerovich E.A., Sorokin A.A., Krasij B.V. *Catalis v promyshlennosti*, **2012**, 1, P. 23-27 (in Russ.).
- [7] Zakarina N.A., Akurpekova A.K., Volkova L.D., Grigor'yeva V.P., Shapovalov A.A. *Izvestiya NAN RK, Seriya khimicheskaya*, **2005**, 5, P.3-7 (in Russ.).
- [8] Zakarina N.A., Malimbaeva M.M., Akulova G.V. Pt-katalizatory na stolbchatom zirkoniisoderzhashem montmorillonite v izomerizazii n-geksana. *Izvestiya NAN RK. Seriya khimicheskaya.* – **2007**. – № 3. – P. 27-31.
- [9] Zakarina N.A., Volkova L.D., Akurpekova A.K., Komashko L.V., Iaskevich V.I. Izomerizazii n-geksana na Pt zeolitsoderzhashem stolbchatom titanovom montmorillonite // *Neftepererabotka i neftekhimiya*. – **2015**. – №3. – P. 21- 23.
- [10] Lapidus A.L., Mentjukov D.A., Dergachev A.A., Mishin I.V., Silakova A.A. *Neftepererabotka i neftekhimiya*, **2005**, 7, P. 9-12. (in Russ.).
- [11] Sharath R. Kirumakki, Nnagaraju, Komandur V.R. Chary. *J.Catal.* **2004**, 221, P.549-559.
- [12] Vos'merikova L.N., Echevskij G.V., Vos'merikov A.V. *Neftepererabotka i neftekhimiya*, **2006**, 12, P. 34-39 (in Russ.).
- [13] Zakarina N. A., Volkova L. D., Akurpekova A. K., Komashko L. V. *Petroleum Chemistry*, **2008**, 3, P. 187-193.
- [14] Blomsma E., Martens J.A., Jacobs P.A. *J. Catal.* **1997**, 2, P.241-247.
- [15] Zhang W., Smiriotis P.G. *J. Catal.* **1999**, №2, P.400-407.
- [16] Kitaev L.E., Bukina Z.M., Yushchenko V.V., Abramova A.V., Slivinsky E.V. *Neftekhimiya* **2003**, 3, P.179-187 (in Russ.).
- [17] Corolleur C., Corolleur S., Gault F.G. *J. of Catal.* **1972**, №3. P.385-400.
- [18] Smolikov M.D., Goncharov V.B., Sadovskaja E.M., Kazancev K.V., Zatolokina E.V., Kir'janov D.I., Paukshtis E.A., Bal'zhinimaev B.S., Belyj A.S. *Catalis v promyshlennosti*, **2013**, 6, P. 51-60 (in Russ.).
- [19] Hernandez-Pichardo M.L., de la Fuente J.A. Montoya, Del Angel P., Vargas A., Navarrete J., Hernandez I., Conzalez-Brambila M. *Appl. Catal. A* **2012**, 431, P.69-78.
- [20] Song Yuegin, Tian Jing, Ye Yurong, Jin Yaqing, Zhou Xiaolong, Wang Jin-An, Xu Longya. *Catal. Today*. 2013, V.212, P.108-114.
- [21] Ibragimov A.A., Vil'danov F.Sh., Gazizova Je.R., Gabbasova A.V. *Bashk. him. zh.* **2013**, 4, P.5-8.
- [22] Predpatent 18180 RK. Zakarina N.A., Volkova L.D., Akurpekova A.K., **15.01.07**, Bul. № 1. -2p. (in Russ.).
- [23] Predpatent 19256 RK Zakarina N.A., Volkova L.D., Akurpekova A.K., **15.04.08**, Bul. № 4. -3p. (in Russ.).

**Н.А.Закарина, А.К.Акурпекова, О.Далелханулы**

(«Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы қ.)

**БАҒАНАЛЫ АЛЮМИНИЙ МОНТМОРИЛЛОНИТІНЕ ОТЫРҒЫЗЫЛҒАН Pt-КАТАЛИЗАТОРЫНЫҢ Қ-ГЕКСАН ИЗОМЕРИЗАЦИЯСЫНДАҒЫ ТҰРАҚТЫЛЫҒЫ**

**Аннотация.** Бағаналы алюминий монтмориллонитіне отырғызылған Pt-катализаторының қ-гексан изомеризациясында тұрақтылығы зерттелінді. Сынақ 30 сағат ағымда жүргізілді. Катализатордың белсенділігінің төмендеуі 12 сағаттан кейін байқалған (58,1%-дан 46,4%-ға дейін), сосын селективтілігі C<sub>6</sub>-изомерлері бойынша 94,4 %, ал C<sub>6+</sub>-изомерлері бойынша 97,6 % құрайтын стандартты режимге шыққандығы көрсетілген. Изомеризация катализаторының құнын төмендетіп және белсенділігін сақтап қалу үшін Pt мөлшерінің 0,1%-ға дейін төмендетілген наноөлшемді оңтайлы құрамды Pt/AlNaHMM-катализаторы дайындалды, онда қ-гексанның конверсиясы 42,6% ал C<sub>6+</sub>- бойынша изомерлердің селективтілігі 100%-ға жақын екендігі көрсетілген. Бұл катализатор 500, 600 және 650<sup>0</sup>С өңдеп қайта бастапқы қалпына келтіруден кейін сыналды. Қалпына келу температурасын 600<sup>0</sup>С-қа дейін көтергенде қ-гексанның конверсиясы 37,8% дейін өсті, осы құрамды катализатордың қалпына келу температурасын 500<sup>0</sup>С-қа дейін төмендеткенде конверсия 22,5%-ды құрайды. Қалпына келу температурасын 650<sup>0</sup>С-қа дейін көтергенде 600<sup>0</sup>С-мен (37,8%) салыстырғанда қ-гексанның конверсиясы 7,0%-ға төмендеген.

**Түйін сөздер:** Изомеризация, бағаналы монтмориллонит, катализатор, қ-гексан, тұрақтылық, алюминий, диметилбутан, метилпентан, диметилпентан.

**Сведения об авторах:**

Н. А. Закарина – д.х.н, проф. Алматы ул. Кунаева 142, ИТКЭ им Д.В. Сокольского, 291-67-90 [nelly\\_zakarina@rambler.ru](mailto:nelly_zakarina@rambler.ru);  
А.К. Акурпекова – к.х.н, с.н.с. Алматы ул. Кунаева 142, ИТКЭ им Д.В. Сокольского, 291-67-90, [akurpekova@mail.ru](mailto:akurpekova@mail.ru);  
О. Далелханулы – м.н.с., Алматы ул. Кунаева 142, ИТКЭ им Д.В. Сокольского, 291-67-90 [orken\\_kz777@mail.ru](mailto:orken_kz777@mail.ru)