

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 420 (2016), 23 – 31

UDC 665.656.2;622.361.16

A.K.Akurpekova, N.A.Zakarina, G.V.Akulova, O.Dalelkhanuly, D.A.Zhumadullaev

JSC «D.V.Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry», Almaty
akurpekova@mail.ru**THE PLATINUM CATALYST SUPPORTED
ON ZIRCONIUM PILLARED MONTMORILLONITE
IN THE ISOMERIZATION OF EASY PETROL FRACTION**

Abstract. Pt/ZrCaHMM-catalysts with various ratio of $Zr^{4+}/CaHMM$ equal to 1,5; 2,5; and 5,0 mmol/g of clay have been tested in the course of an isomerization of easy fraction of straight-run gasoline (beg. of boil-70°C). It is shown what optimum activity in reaction of a hydroisomerization of easy petrol fraction shows 0,35%Pt/Zr (2,5) CaHMM-catalyst on which the amount of isomers in comparison with initial gasoline grows from 10,4 to 21,2 mas.%. The increase of octane number makes 13 units. The optimum amount of middle and the strong acid centers (43,4 and 25,7%) has the Pt-catalyst with a Zr-ratio equal to 2,5 mmol /gCaHMM. For Pt/Zr(2,5) CaHMM-catalysts the correlation of activity with the amount of middle and strong acid centers is observed. It is shown that on the studied catalysts in the range of temperatures 250-400°C benzene in initial light gasoline in number of 1,3% is isomerized to the methylcyclopentane having high octane number. The optimum temperature interval equal to 350-400°C for realization of n paraffins isomerization is determined.

Key words: Pillared montmorillonite, catalyst, platinum, zirconium, petrol, isomerization, octane number.

УДК 665.656.2;622.361.16

А.К. Акурпекова, Н.А.Закарина, Г.В.Акулова, О.Далелханулы, Д.А. Жумадуллаев

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

**Pt-КАТАЛИЗАТОР, НАНЕСЕННЫЙ НА ЦИРКОНИЕВЫЙ
СТОЛБЧАТЫЙ МОНТМОРИЛЛОНИТ, В ИЗОМЕРИЗАЦИИ
ЛЕГКОЙ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ**

Аннотация. Pt/ZrCaHMM- катализаторы с различным соотношением $Zr^{4+}/CaHMM$ 1,5; 2,5; и 5,0 ммоль/г глины были испытаны в процессе изомеризации легкой фракции прямогонного бензина (н.к.-70°C). Показано, что оптимальную активность в реакции гидроизомеризации легкой бензиновой фракции проявляет 0,35%Pt/Zr(2,5)CaHMM-катализатор, на котором количество изомеров по сравнению с исходным бензином растет от 10,4 до 21,2 мас.%. Прирост октанового числа составляет 13 единиц. Оптимальное число средних и сильных кислотных центров (43,4 и 25,7%) приходится на Pt-катализатор с соотношением 2,5 ммоль/г= $Zr^{4+}/гCaHMM$. Для Pt/Zr(2,5)CaHMM-контактов, наблюдается корреляция активности с средним и сильным кислотными центрами. Показано, что на исследованных катализаторах в интервале температур 250-400°C бензол в исходном легком бензине в количестве 1,3% изомеризуется в метилциклопентан, имеющий высокое октановое число. Определен оптимальный температурный интервал 350-400°C для осуществления изомеризации n-парафинов.

Ключевые слова: Столбчатый монтмориллонит, катализатор, платина, цирконий, бензин, изомеризация, октановое число.

Введение. Прямогонные бензиновые фракции, получаемые при первичной переработке нефти и газового конденсата, обычно содержат значительное количество линейных парафинов с низкими октановыми числами и поэтому не пригодны для использования в качестве автомобильного бензина без дополнительного облагораживания [1-4]. Современные требования увеличивают спрос на высокоэффективную технологию изомеризации легких бензиновых фракций, выкипающих до 70°C и состоящих из парафинов C₅-C₆ преимущественно линейного строения (н-парафинов), благодаря ее возможности снижать концентрацию бензола в бензине при сохранении или повышении октановых характеристик товарного бензина. Повышения октанового числа бензиновых фракций можно добиться, подвергая их процессу изомеризации, осуществляемого в среде водорода [5-8].

Целевым назначением процессов каталитической изомеризации в современной нефтепереработке является получение высокооктановых изокомпонентов автобензинов. При этом следует вести процесс так, чтобы поддерживать минимальный выход ароматических соединений и олефинов, что достигается путем подбора катализатора и условий протекания процесса [9-12].

Технология изомеризации легких бензиновых фракций, которая заключается в получении высокоразветвленных углеводородов из прямоцепочечных и монометилзамещенных парафиновых углеводородов с одновременным гидрированием бензола приобретает все большее значение в производстве моторных топлив и становится стратегическим «бензиновым процессом» для производства современных высококачественных автобензинов [13-15].

Столбчатые глины являются новым классом пористых материалов, используемых в качестве носителей катализаторов и сорбентов [16-18].

Цель настоящей работы - изомеризация легких бензиновых фракций на платиносодержащем катализаторе, нанесенном на циркониевый столбчатый монтмориллонит, для превращения линейных алканов C₅ и C₆, имеющих низкие октановые числа, в разветвленные изомеры с более высоким октановым числом.

Экспериментальная часть

Для приготовления катализаторов была использована тщательно измельченная монтмориллонитовая глина (Са-форма) Таганского месторождения без выделения мономинеральной фракции монтмориллонита (ММ). Н-форму Таганского монтмориллонита получали обработкой 0,1н раствором H₂SO₄ с последующим отмыванием от ионов SO₄²⁻. Активированную глину формовали, сушили в тонком слое сначала при комнатной температуре, затем при 150°C и далее подвергали прокаливанию при 500°C. Подготовленную Н-форму ММ использовали как исходный материал для пилларирования.

Внедрение в межслоевые пространства монтмориллонита циркониевых комплексов [Zr₄(OH)₈(H₂O)₁₆]⁸⁺, осуществляли по известным методикам [19-21].

В синтезированных нами образцах соотношение Zr⁴⁺/глина составляло 1,5; 2,5 5,0; ммоль/г глины. Полученный продукт (Zr-СаНММ) отделяли центрифугированием, отмывали до отрицательной реакции на Cl⁻-ионы, формовали, сушили в тонком слое сначала при комнатной температуре, затем при 150°C и далее подвергали прокаливанию при 500°C.

Pt-катализаторы на основе модифицированных глин готовили методом пропитки перечисленных выше носителей водными растворами H₂PtCl₆. Образцы формовали, высушивали на воздухе и в сушильном шкафу, прокаливали при температурах 200, 400 и 500°C с разложением солей до оксидов и последующим восстановлением оксидов до металлического состояния при обработке водородом при температурах 200 и 450°C. Содержание платины в катализаторах составило 0,35 мас. %.

Процесс проводили в интервале температур 250-400°C при атмосферном давлении водорода, мольном отношении H₂:C₆H₁₄=3,5 и объемной скорости подачи сырья, составляющей 0,82 ч⁻¹. Объем катализатора - 5см³. Углеводородный состав продуктов реакции анализировали на

хроматографе «ХРОМОС GX-1000». В качестве сырья процесса изомеризации используется легкая бензиновая фракция (н.к. - 70°C).

Результаты и их обсуждение

В таблице 1 приведены данные по элементному составу исходной кальциевой и активированной Н-формы Таганского монтмориллонита и катализаторов на основе ZrCaНММ с различным соотношением $Zr^{4+}/CaНММ$ 1,5; 2,5 5,0; ммоль/г глины. В таблицу 1 включены средние значения содержания элементов, полученные из 3-х измерений в весовых %.

Таблица 1 – Элементный состав 0,35%Pt/ZrCaНММ, ZrCaНММ с различным содержанием Zr, исходного и активированного монтмориллонита

Образец	C	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	Ca	Ti	Fe	Zr	Pt	Итого
CaММ	14,35	46,40	0,25	2,20	10,53	23,46		1,30	0,13	1,37			100
CaНММ	14,27	45,50		2,08	10,78	24,55		0,69	0,18	1,94			100
Zr(1,5)CaНММ	2,92	48,81		1,58	17,41	21,50		0,24	0,20	1,51	5,83		100
Zr(2,5)CaНММ	2,78	48,72		1,60	16,56	22,31		0,32	0,17	1,63	5,92		100
Zr(5,0)CaНММ	2,73	48,16	0,13	1,26	19,82	19,19		0,12	0,12	1,09	7,37		100
0,35%Pt/Zr(1,5)/CaНММ	3,68	47,91		1,51	17,66	21,11		0,18	0,16	1,51	5,56	0,73	100
0,35%Pt/Zr(2,5)/CaНММ	3,45	48,15		1,65	16,99	21,53		0,25	0,21	1,53	5,16	1,09	100
0,35%Pt/Zr(5,0)/CaНММ	3,54	47,39		1,23	20,66	18,11	0,28	0,11	0,1	1,09	6,51	0,99	100

Из анализа данных таблицы 1 следует, что кислотная активация приводит к полному удалению натрия из глины, уменьшению относительных количеств кальция и магния. Дальнейшее снижение количеств кальция и магния наблюдается при пилларировании цирконием. По данным элементного анализа количество циркония в пилларированном ММ растет от 5,83 до 5,92 и 7,37мас.% с ростом количества циркония в пилларирующем растворе, минимальное количество Ca, равное 0,12вес.%, найдено в образце Zr(5,0)CaНММ с максимальным количеством циркония. Введение платины в состав пилларированного цирконием ММ незначительно снижает содержание Zr в катализаторе. Так, в случае Zr CaНММ с содержанием Zr 1,5; 2,5; 5,0 ммоль/г введение 0,35% Pt снижает количество Zr с 5,83% до 5,56%, с 5,92 до 5,16% и с 7,37 до 6,51% для всех трех концентраций циркония соответственно.

Легкая фракция прямогонного бензина (н.к.-70°C) по данным группового хроматографического анализа содержит 31,1мас.% парафинов, 10,4мас.% изопарафинов, 3,2 мас.% ароматических соединений, 8,6мас.% нафтенов и 17,1мас.% олефинов.

Изомеризация легкой фракции прямогонного бензина на 0,35%Pt/Zr(1,5)CaНММ-катализаторе при различных температурах приводит к существенному изменению состава бензина и повышению октановых чисел (рисунок 1).

Как видно из рисунка 1 при 250°C количество ароматических соединений и нафтенов растет, а парафинов почти не меняется, количество изопарафинов значительно растет. Такое изменение состава бензина сопровождается ростом октанового числа на 5 единиц по исследовательскому методу. Дальнейшее повышение температуры изомеризации до 300°C повышает количество изопарафинов, ароматических соединений и нафтенов, а количество олефинов в катализате снижается. Максимальное образование изопарафинов наблюдается при температуре 350°C, их содержание составляет 18,3%. Октановое число катализата по исследовательскому методу повышается на 7 пунктов по сравнению с исходной бензиновой фракцией. При 400°C количества олефинов, парафинов снижаются, а изомеров, ароматических соединений и нафтенов растет. О.ч. бензина в этих условиях увеличивается на 9 единиц по сравнению с о.ч. исходного бензина.

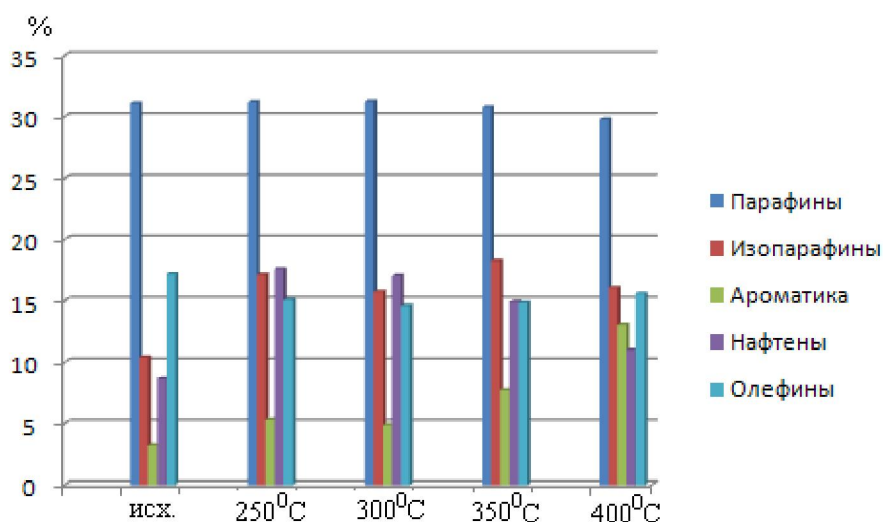


Рисунок 1 - Групповой состав легкой бензиновой фракции до и после изомеризации на 0,35%Pt/Zr(1,5)CaHMM –катализаторе при различных температурах

Таким образом, на 0,35%Pt/Zr(1,5)CaHMM- катализаторе максимальное содержание изомеров найдено при 350°C, по сравнению с исходным прямогонным бензином. Количество изопарафинов растет от 10,4 до 18,3 мас.%. О.ч. изомеризата растет на 7 единицы по исследовательскому методу возможно за счет роста количеств изомеров. Максимальный прирост октанового числа наблюдается при 400°C, оно составляет 9 единиц по сравнению с исходным бензином. В данном случае повышение о.ч. прямогонного бензина происходит в основном за счет увеличения содержания ароматических углеводородов.

При увеличении концентрации пилларирующего агента Zr^{4+} до 2,5 ммоль/г глины выход изопарафинов во всем изученном интервале температуре увеличивается по сравнению с результатами на катализаторе с концентрацией пилларирующего агента (Zr^{4+}), равном 1,5ммоль/г.

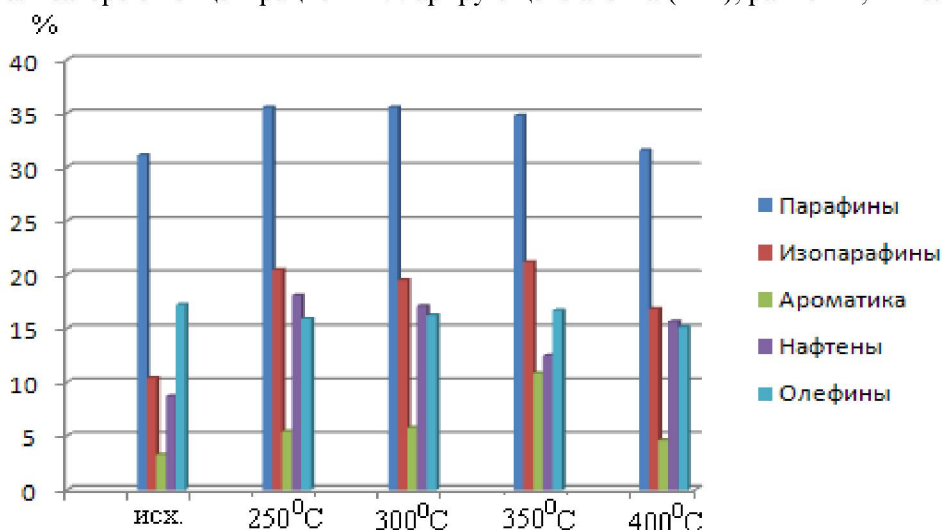


Рисунок 2 – Групповой состав легкой бензиновой фракции до и после изомеризации на 0,35%Pt/Zr(2,5)CaHMM –катализаторе при различных температурах

При проведении процесса на этом катализаторе при 250°C наблюдается снижение количеств олефинов при одновременном росте количеств изопарафинов и нафтенов. Прирост октанового числа при этой температуре составляет 9 единиц по исследовательскому методу за счет образующихся изомеров. При 300°C количество изомеров, и нафтенов почти в 2 раза растет по сравнению с

исходным бензином: изомеров от 10,4 масс.% до 19,5 масс.% и нафтенов от 8,6 масс.% до 17,1 масс.%. Содержание олефинов снижается, а количество ароматических углеводородов незначительно растет. О.ч. изомеризата растет на 9 единиц по исследовательскому методу. При повышении температуры до 350⁰С количество изопарафинов, ароматических углеводородов и нафтенов растет, при одновременном снижении количеств олефинов. Такое изменение состава бензина сопровождается ростом октанового числа на 13 единиц по исследовательскому методу. При 400⁰С содержание изопарафинов и ароматических соединений растет, а количество олефинов снижается. О.ч. бензина в этих условиях увеличивается на 5 единиц по сравнению с о.ч. исходного бензина.

На основании исследований данных на 0,35%Pt/Zr(2,5)CaНММ-катализаторе оптимальная активность наблюдается при температуре 350⁰С. Количество изопарафинов и ароматических углеводородов по сравнению с исходным бензином значительно растет от 10,4 до 21,1мас.% и ароматических углеводородов от 3,2 до 10,8 масс.%. О.ч. изомеризата растет на 13 единиц по исследовательскому методу, возможно за счет роста количеств изопарафинов и ароматических углеводородов.

При увеличении концентрации пилларирующего агента Zr⁴⁺ до 5,0 ммоль/г глины при 250⁰С содержание изомеров и ароматических углеводородов значительно увеличивается, при этом количество нафтенов растет. Прирост октанового числа по исследовательскому методу составляет 7 единиц. При 300⁰С количество изопарафинов растет по сравнению с исходным бензином от 10,4 до 17,9 масс.%, а ароматики – от 3,2 до 11,7масс.%. При подобранных условиях октановое число изомеризата растет на 6 единиц по исследовательскому методу за счет образующихся изомеров и ароматических углеводородов. При 350⁰С содержание изопарафинов, ароматики и нафтенов существенно растет, а количество олефинов снижается. С повышением температуры отчетливо прослеживается тенденция роста количеств изомеров, образующихся из парафинов. Прирост октанового числа по исследовательскому методу составляет 9 единиц. При 400⁰С групповой состав бензина характеризуется ростом содержания изомеров, ароматических соединений и нафтенов при одновременном снижении количества нафтенов.

Полученные результаты по составу бензинов в результате гидрооблагораживания легкой фракции прямогонного бензина на 0.35%Pt/Zr(5,0)CaНММ-катализаторе при различных температурах представлены на рисунке 3.

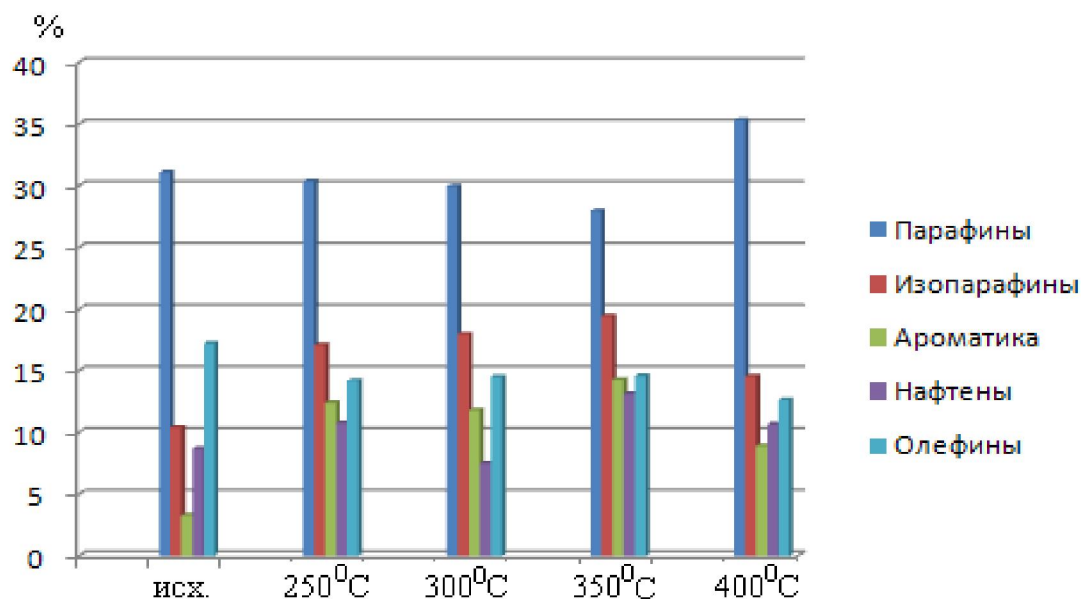


Рисунок 3 – Групповой состав легкой бензиновой фракции до и после изомеризации на 0.35%Pt Zr(5,0)CaНММ-катализаторе при различных температурах

Таблица 2 - Изомеризация легкой бензиновой фракции на 0,35% Pt/ZrCaHMM-композитном катализаторе при соотношениях Zr/CaHMM=1,5; 2,5 и 5,0 ммоль/г

Наименование		Выход продуктов реакции, %			Прирост октанового числа
		Изопарафины	Ароматика	Бензол	
Исходный бензин		10,4	3,2	1,3	
Соотношение Zr:CaHMM	T, °C				
1,5	250	17,1	5,3	-	5
	300	15,7	4,8	-	4
	350	18,3	7,7	-	7
	400	16,1	13,0	-	9
2,5	250	20,4	5,4	-	10
	300	19,5	5,8	-	9
	350	21,2	10,8	-	13
	400	16,8	4,5	-	5
5,0*	250	17,1	12,4	-	7
	300	18,0	11,7	-	6
	350	19,4	14,2	-	9
	400	14,5	8,9	-	3

Как видно из рисунка 3 максимальный выход целевых продуктов изомеризации в присутствии данного катализатора достигается в области температур 350⁰С. Количество изопарафинов по сравнению с исходным бензином растет от 10,4 до 19,4 мас.%, а содержание ароматических углеводородов увеличивается от 3,2 до 14,2 мас.%. При подобранных условиях о.ч. изомеризата по исследовательскому методу растет на 9 единиц за счет образующихся изопарафинов и ароматических углеводородов.

Таким образом, если сравнить результаты на катализаторах в зависимости от концентрации пилларирующего агента, то максимальный выход изомеров и прирост о.ч. по исследовательскому методу приходится на катализатор Pt/Zr(2.5)CaHMM при 350⁰С. Количество изомеров растет на 10,8масс.% по сравнению с исходным бензином (от 10,4 до 21,2 масс.%). Прирост октанового числа составляет 13 единиц (таблица 2). Следует отметить, что изомеризат, полученный на всех изученных катализаторах при температурах 250-400⁰С не содержит бензола, а в исходном бензине его содержание составляет 1,3%.

Интересным представляется сопоставление кислотных характеристик пилларированного монтмориллонита в зависимости от количества введенного циркония.

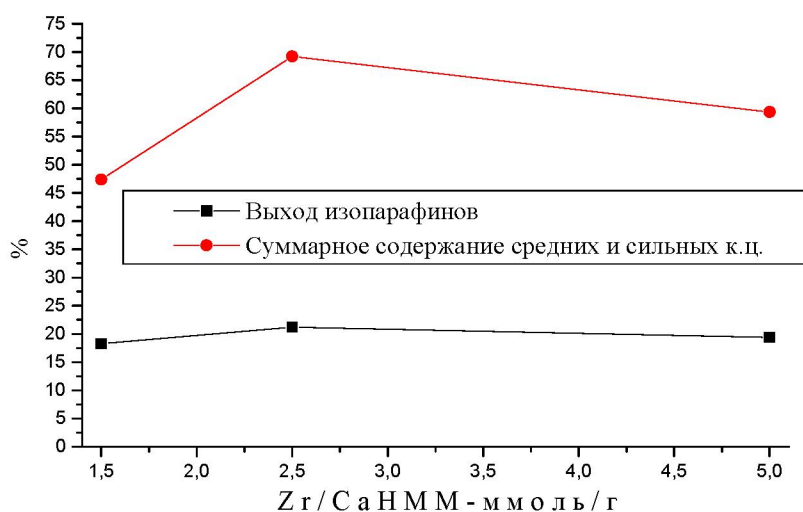


Рисунок 4 - Зависимость выхода изопарафинов и суммарного содержания средних и сильных к.ц. от количества циркония в Pt/ZrCaHMM- катализаторах

Таблица 3 – Кислотность Zr(1,5)-, (2,5)-, (5,0)CaHMM-катализаторов по данным ТПД аммиака.

№	Образец	Содержание К.ц.	Кислотные центры			
			Слабые <200°C	Средние 200-300°C	Сильные >300°C	Общая кислотность
1	Zr(1.5)CaHMM	%	52.60	29.99	17.41	100
		мкмоль NH ₃ /г	61.33	34.96	20.30	116.59
2	Zr(2.5)CaHMM	%	30.71	43.45	25.74	100
		мкмоль NH ₃ /г	41.73	59.04	35.11	135.88
3	Zr(5.0)CaHMM	%	40.65	42.48	16.87	100
		мкмоль NH ₃ /г	85.30	89.13	35.40	209.83

Как видно из таблицы 3, спектр кислотности приготовленных катализаторов претерпевает изменения в зависимости от содержания Zr. С увеличением концентрации Zr от 1,5 до 5,0 ммоль/г глины общая кислотность растет почти в 2 раза со 116,59 мкмоль NH₃/г до 209,83 мкмоль NH₃/г, одновременно происходит перераспределение кислых центров по силе. Растет доля средних кислотных центров с 34,96 мкмоль NH₃/г (Zr=1,5 ммоль/г глины) до 89,13 мкмоль NH₃/г (Zr =5,0 ммоль/г глины). Баланс распределения кислотных центров по силе в каждом образце индивидуален. У образца с содержанием Zr 1,5 ммоль/г глины количество слабых к.ц. превалирует, к.ц. средней силы меньше почти в 2 раза, а количество сильных к.ц. меньше, практически, в 3 раза, чем к. ц. слабой силы. Для образца с содержанием Zr 2,5 ммоль/г глины наоборот, превалируют к.ц. средней силы и их доля составляет 43,45%(59,04 мкмоль NH₃/г). Подобная картина наблюдается и у образца с содержанием Zr 5,0 ммоль/г. глины, однако для этого образца характерны более высокие относительные количества слабых к.ц.(40,65%), в то время как относительная доля средних к.ц. сохраняется примерно равной(42,48%), а относительное количество сильных к.ц. снижается до 16,87% по сравнению с Zr(2,5)CaHMM.

Из рисунка 4 видно, что кривые зависимости выхода изопарафинов и суммарного содержания средних и сильных к.ц. от количества циркония в Pt/ZrCaHMM- катализаторах имеют один максимум, приходящийся на содержание циркония 2,5ммол/г. Именно на композитном катализаторе с этим содержанием циркония отмечены максимальные выходы изопарафинов и максимальное число средних и сильных кислотных центров (43,4 и 25,7%).

Таким образом, для изученных Pt/ZrCaHMM-катализаторов наблюдается корреляция изомеризирующей активности с суммарным содержанием средних и сильных кислотных центров.

Выводы. На основании полученных результатов можно сделать заключение о том, что 0,35%Pt/ZrCaHMM-катализаторы с различным содержанием Zr обладают умеренной изомеризирующей активностью при переработке легкой фракции прямогонного бензина. На оптимальном составе платинового катализатора суммарный выход изомеров достигает 21,2%, что обеспечивает прирост октанового числа 13 единиц. Следует отметить, что наряду с изомеризацией n-алканов на изученных катализаторах протекает изомеризация бензола, что представляется перспективным направлением производства экологически чистого высокооктанового бензина.

Источник финансирования исследований. Работа выполнена в рамках проекта 0256/ГФ4 «Регулирование физико-химических и каталитических свойств модифицированных слоистых алюмосиликатов для синтеза высокооктановых изомеров из n-парафинов нефти».

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Смирнов В.К., Талисман Е.Л., Капустин В.М., Бабаева И.А. и др. Промышленный опыт среднетемпературной изомеризации легкой бензиновой фракции //Нефтепереработка и нефтехимия –2005. -№2. -С.14-17.
 [2] Овчаров С.Н., Савенкова И.В. Платиносодержащие катализаторы облагораживания легких бензиновых фракций //Вест. Астрах. Гос. Техн. Унив. Серия Химич. технология -2005. -№6. - С.94-97.

- [3] Боруцкий П.Н., Кириллов А.В., Петров В.В. Применение платинированного цеолитсодержащего катализатора при переработке бензиновых фракций // Нефтепереработка и нефтехимия –2014. -№1. -С.5-8.
- [4] Брагин А.Ю., Завалинская И.С., Филиппов Е.Ф. Совершенствование технологии облагораживания прямогонной бензиновой фракции // Вестник Самар. Гос. Техн. Ун-та. Серия Технические науки -2010. -№4. - С.198-204.
- [5] Шакун А.Н., Федорова М.Л. Эффективность различных типов катализаторов и технологий изомеризации легких бензиновых фракций // Катализ в промышленности –2014. -№5. -С.29-37.
- [6] Агабеков В.Е., Сеньков Г.М. Каталитическая изомеризация легких парафиновых углеводородов // Катализ в промышленности –2006. -№5. -С.31-41.
- [7] Ахметов Т.В., Терегулова Э.И., Абдульминев К.Г., Богданова З.Х. Варианты комбинированной технологии каталитического риформинга и изомеризации бензиновых фракций // Нефтегазовое дело. Электрон. науч. ж.-2013. -№3. -С.284-290.
- [8] Кузнецов П.Н., Твердохлебов В.П., Кузнецова Л.И., Казбанова А.В., Мельчаков Д.А., Довженко Н.Н. Новые катализаторы на основе диоксида циркония для изомеризации алканов нефтяных фракций // Journal of Siberian Federal University. Engineering and Technologies 4. -2011, №4. -Р.438-452.
- [9] Луговской А.И., Логинов С.А., Сысоев В.А., Макеев С.А., Шакун А.Н., Федорова М.Л. Среднетемпературная изомеризация легких бензиновых фракций // Химия и технология топлив и масел. -2000. №5. -С.30-33.
- [10] Савенкова И.В., Овчаров С.Н. Комплексное облагораживание бензиновых фракций // Вестник Астрах. Гос. Техн. Унив. Серия Химия, Химическая технология -2005. -№6. - С.45-48.
- [11] Мириманян А.А., Вихман А.Г., Боруцкий П.Н. О повышении качества изокомпонентов для производства перспективных автобензинов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2007. -№7. – С.5-14.
- [12] Ягфаров Л.И., Технологическое оформление процесса каталитической изомеризации легкой бензиновой фракции // Геология, геоэкология и ресурсный потенциал Урала и сопредельных территорий. -2013. -№1. –С.61-65.
- [13] Сердюк Д.В., Сердюк В.А., Апкинази Л.А. Разработка и внедрение экологически улучшенных автомобильных топлив // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2001. №1. –С.17-19.
- [14] 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.
- [15] Тураносов А.В., Гоев М.М., Коронатов Н.Н., Богданчик Н.Л. и др. Применение процесса изомеризации «Изоматк-2» на установке Л-35-11/300 // Нефтепереработка и нефтехимия –2011. -№5. -С.14-16.
- [16] Gil A., Landia L.M. Recent advances in the synthesis and catalytic applications of pillared clays // Catal. Rev. – Sci Eng. – 2000. – Vol.42, №1. - P.145-212.
- [17] Yamanaka S., Brindley G.W. High surface area solids obtained by reaction of montmorillonite with zirconyl chloride // Clays and clay Minerals. – 1979. – Vol.27. – P.119-124.
- [18] Del Castillo H.L., Grange P. Preparation and catalytic activity of titanium pillared montmorillonite // Appl. Catal. A. – 1993. – Vol.103, №1. – P 23-24.
- [19] Gil A., Massinon A., Grange P. Analysis and comparison of the microporosity in Al-, Zr- and Ti-pillared clays // Microporous Materials. – 1995. – Vol.4, №5. – P.369-378.
- [20] Малимбаева М.М., Закарина Н.А., Акулова Г.В. Pt- катализаторы на столбчатом цирконийсодержащем монтмориллоните в изомеризации н-гексана // Известия НАН РК. Сер.хим. -2007. -№3. –С. 27-31.
- [21] Issaadi R., Garin F., Chitour Ch.E., Maire G. Catalytic behaviour of combined palladium – acid catalysts: use of Al and Zr- pillared montmorillonite as supports. Part I: Reactivity of linear branched and cyclic hexane hydrocarbons // Applied Catal. – 2001. – Vol.207. – P.323-332.

REFERENCES

- [1] Smirnov V.K., Talisman E.L., Kapustin V.M., Babaeva I.A. i dr. *Neftepererabotka i neftekhimiya*, **2005**, 2, 14-17 (in Russ.).
- [2] Ovcharov S.N., Savenkova I.V. *Vest. Astrah. Gos. Tekhn. Univ. Seriya Him. Tekhnologiya*, **2005**, 6, 94-97 (in Russ.).
- [3] Boruckij P.N., Kirillov A.V., Petrov V.V. *Neftepererabotka i neftekhimiya*, **2014**, 1, 5-8 (in Russ.).
- [4] Bragin A.YU., Zavalinskaya I.S., *Vest. Samar. Gos. Tekhn. Univ. Seriya Tekhn. nauki*, **2010**, 4, 198-204 (in Russ.).
- [5] SHakun A.N., Fedorova M.L. *Kataliz v promyshlennosti*, **2014**, 5, 29-37 (in Russ.).
- [6] Agabekov V.E., Sen'kov G.M. *Kataliz v promyshlennosti*, **2006**, 5, 31-41 (in Russ.).
- [7] Ahmetov T.V., Teregulova E.H.I., Abdul'minev K.G., Bogdanova Z.H. *Neftgazovoe delo. EHlektron. nauch. Zh.*, **2013**, 3, 284-290 (in Russ.).
- [8] Kuznecov P.N., Tverdohlebov V.P., Kuznecova L.I., Kazbanova A.V., Mel'chakov D.A., Dovzhenko N.N. *Journal of Siberian Federal University. Engineering and Technologies 4*. **2011**, 4, 438-452.
- [9] Lugovskoj A.I., Loginov S.A., Sysoev V.A., Makeev S.A., SHakun A.N., Fedorova M.L. *Himiya i tekhnologiya topliv i masel*, **2000**, 5, 30-33 (in Russ.).
- [10] Savenkova I.V., Ovcharov S.N. *Vestnik Astrah. Gos. Tekhn. Univ. Seriya Himiya, Himicheskaya tekhnologiya*, **2005**, 6, -45-48 (in Russ.).
- [11] Mirimanyan A.A., Vihman A.G., Boruckij P.N. *Neftepererabotka i neftekhimiya*, **2007**, 7, 5-14.

- [12] YAgfarov L.I., Geologiya, geohkologiya i resursnyj potencial Urala i sopredel'nyh territorij, **2013**, 1, S.61-65 (in Russ.).
- [13] Serdyuk D.V., Serdyuk V.A., Ashkinazi L.A. *Neftepererabotka i neftekhimiya*, – **2001**, 1, S.17-19 (in Russ.).
- [14] Lapidus A.L. Mentjukov D.A. Dergachev A.A. i dr. *Neftepererabotka i neftekhimiya*, **2005**, 7, S.9-12 (in Russ.).
- [15] Turanov A.V., Goev M.M. Koronov N.N., Bogdanchik N.L. i dr. *Neftepererabotka i neftekhimiya*, **2011**, 5, 14-16 (in Russ.).
- [16] Gil A., Landia L.M. *Catal. Rev. – Sci Eng.* **2000**, 42, 1, 145-212.
- [17] Yamanaka S., Brindley G.W. *Clays and clay Minerals*, **1979**, 27, 119-124.
- [18] Del Castillo H.L., Grange P. *Appl. Catal. A* **1993**, 103, 1, P 23-24.
- [19] Gil A., Massinon A., Grange P. *Microporous Materials*, **1995**, Vol.4, №5, P.369-378.
- [20] Malimbaeva M.M., Zakarina N.A., Akulova G.V. *Izvestiya NAN RK. Ser.him*, **2007**, 3, 27-31 (in Russ.).
- [21] Issaadi R., Garin F., Chitour Ch.E., Maire G. *Applied Catal.* **2001**, 207, 323-332.

А.К.Ақурпекова, Н.А.Закарина, Г.В.Акулова, О.Далелханулы, Жумадуллаев Д.А.

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

БАҒАНАЛЫ ЦИРКОНИЙ МОНТМОРИЛЛОНИТІНЕ ОТЫРҒЫЗЫЛҒАН Pt-КАТАЛИЗАТОРЫНДА ЖЕҢІЛ ЖАНАРМАЙ ФРАКЦИЯЛАРЫН ИЗОМЕРЛЕУ

Аннотация. Тура айдалған жанармайдың жеңіл фракцияларын (б.к.-70⁰С) изомерлеу үрдісінде әр түрлі ара қатынастағы Zr⁴⁺/CaНММ 1,5; 2,5; и 5,0 ммоль/г Pt/ZrCaНММ – катализаторы сыналды. Жеңіл бензин фракциясын гидроизомерлеу реакциясында 0,35%Pt/Zr(2,5)CaНММ-катализаторы оңтайлы белсенділік көрсеткен, бастапқы жанармаймен салыстырғанда изомерлердің саны 10,4тен 21,2 мас.%. дейін өскен. Октан санының өсімі 13 бірліктерді құрайды. Орташа және күшті қышқыл орталықтарының саны оңтайлы 2,5 ммоль/г=Zr⁴⁺/гCaНММ ара қатынастағы Pt-катализатор болып келеді (43,4 және 25,7%). Pt/Zr(2,5)CaНММ-контакт үшін орташа және күшті қышқыл орталықтары санымен белсенділік арасында өзара байланысы байқалды. Бастапқы жеңіл жанармайда бензол 1,3% октан саны жоғары метилциклопентанға изомерленуі 250-400⁰С аралық температурада зерттелген катализаторларда көрсетілген. Қ-парафиндерді изомерлеуді жүзеге асыру үшін оңтайлы температура 350-400⁰С анықталды.

Тірек сөздер: Бағаналы монтмоиллонит, катализатор, платина, цирконий, жанармай, изомеризация, октан саны.

Сведения об авторах

Закарина Н.А. – д.х.н., проф. Алматы, ул. Кунаева 142, ИТКЭ им Д.В. Сокольского, 291-67-90 nelly_zakarina@rambler.ru

Ақурпекова А.К. – к.х.н., с.н.с. Алматы, ул. Кунаева 142, ИТКЭ им Д.В. Сокольского, 291-67-90, akurpekova@mail.ru

Акулова Г.В. – н.с. Алматы, ул. Кунаева 142, ИТКЭ им Д.В. Сокольского, 291-67-90, gbaburina55@rambler.ru

Далелханулы О. – м.н.с., Алматы, ул. Кунаева 142, ИТКЭ им Д.В. Сокольского, 291-67-90 orken_kz777@mail.ru

Жумадуллаев Д.А. – м.н.с., Алматы, ул. Кунаева 142, ИТКЭ им Д.В. Сокольского, 291-67-90 dauletmmm@mail.ru