

REPORTS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ISSN 2224-5227

Volume 5, Number 315 (2017), 83 – 92

УДК665.656.2;622.361.16

N.A.Zakarina¹, A.K.Akurpekova¹, L.S. Djumabaeva², D.A.Zhumadullaev¹

(¹JSC «D.V.Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry», Almaty;

²Kazakh National Research Technical University named after K.I. Satpayev, Almaty)

e-mail: djumabaevs@mail.ru

ISOMERIZATION OF n-HEXANE OVER NANODISPERSE Pd-CATALYSTS SUPPORTED ON Al-Zr- PILLARED MONTMORILLONITE

Abstract. The paper presents data on the hydroisomerization of n-hexane on nano-dispersed Pd-catalysts, deposited to the Al-ZrTaganmontmorillonite. It is shown that a decrease in the Pd content from 0.35 to 0.1% in Pd-zole/AlZrCaHMM results in a slight increase in the specific surface area of the sample, the total pore volume and the number of mesopores. Conversion of n-hexane increases with increasing temperature and reaches 56.8% on 0.35% Pd catalyst and 46.6% by 0.1% Pd catalyst at 400°C. The selectivity for C₆₊ isomers at 400°C remains very high by 93.6-93.8%. The output of hydrocracking products does not exceed 0.4%. The introduction of mordenite into Pd-zole/AlZrSaHMM increases its activity and selectivity, especially at temperatures of 250°C and 300°C. With an increase of isomerization temperature up to 400°C, the conversion of n-hexane increases to 57.8% with selectivity to C₆₊ 87.3%, the output of isohexanes is 42.7%. When the palladium content is reduced to 0.1% at 350°C, the conversion of n-hexane falls from 54.8% to 51.8%. In the investigated temperature range, the selectivity up to C₆₊ isomers for all the catalysts remains high at 87.2-96.6%. The amount of hydrocracking products does not exceed 0.5%. The size of Pd-zole particles, determined electro-microscopically (EMB-125K), is 4-7 nm. According to electron microscopy data, the catalysts are characterized by a uniform size distribution of particles.

Key words: Isomerization, n-hexane, pillared montmorillonite, catalyst, palladium, aluminum, zirconium, nanoparticles, micropores, mesopores.

УДК 665.656.2;622.361.16

Н.А. Закарина¹, А.К. Акурпекова¹, Л.С. Джумабаева², Д.А. Жумадуллаев¹

(¹АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», г. Алматы;

²Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева, г. Алматы)

e-mail: djumabaevs@mail.ru

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ Н-ГЕКСАНА НА НАНОДИСПЕРСНЫХ Pd-КАТАЛИЗАТОРАХ, НАНЕСЕННЫХ НА ПИЛЛАРИРОВАННЫЙ Al-Zr- МОНТМОРИЛЛОНИТ

Аннотация. В работе приведены данные по гидроизомеризации н-гексана на нанодисперсных Pd-катализаторах, нанесенных на Al-ZrТаганский монтмориаллонит. Показано, что уменьшение содержания Pd от 0,35 до 0,1% в Pd-золе/AlZrCaHMM приводит к небольшому увеличению удельной поверхности образца, общего объема пор и количества мезопор. Конверсия н-гексана растет с повышением температуры и достигает 56,8% на 0,35% Pd-катализаторе и 46,6% на 0,1% Pd-катализаторе при 400°C. Селективность по C₆₊ изомерам при 400°C сохраняется очень высокой 93,6-93,8%. Выход продуктов гидрокрекинга не

превышает 0,4%. Введение морденита в состав Pd-золей/AlZrCaHMM повышает его активность и селективность, особенно при температурах 250⁰ и 300⁰С. С повышением температуры изомеризации до 400⁰С конверсия н-гексана растет до 57,8% с селективностью по C₆₊ 87,3%, выход изогексанов составляет 42,7%. При уменьшении содержания палладия до 0,1% при 350⁰С конверсия н-гексана падает от 54,8% до 51,8%. В исследованном интервале температур селективность по C₆₊ изомерам для всех катализаторов сохраняется высокой 87,2–96,6%. Количество продуктов гидрокрекинга не превышает 0,5%. Размер частиц Pd-золей, определен электронно-микроскопически (ЕМВ-125К), составляет 4-7 нм. Согласно данным электронной микроскопии катализаторы характеризуются однородным распределением частиц по размерам.

Ключевые слова: изомеризация, н-гексан, столбчатый монтмориллонит, катализатор, палладий, алюминий, цирконий, наночастицы, микропоры, мезопоры.

Введение. В основе процессов получения компонентов экологически чистых бензинов лежат реакции скелетной изомеризации алканов [1-3]. Изомеризация легких бензиновых фракций с образованием из нормальных парафинов многоветвленных изомеров приобретает все большее значение в производстве моторных топлив и становится стратегическим «бензиновым» процессом, обеспечивающим значительный рост октанового числа во фракциях C₅ – C₆ [4-5]. В связи с этим разрабатываются различные катализаторы изомеризации, которые подразделяются по температурным режимам, по доступности и дешевизне, простоте приготовления и использования, что ведет к разработке новых катализаторов или совершенствованию существующих катализаторов изомеризации [6-9].

Более 20 лет термин «наночастица» или «наноразмерная частица» используется в научной сфере. В последнее время определение наночастиц связывают не только с их размером, а с проявлением у них новых свойств, отличных от свойств объемной фазы. Так, при переходе вещества от макроразмеров к размерам, всего на один-два порядка больше молекулярных, резко меняются его свойства – с увеличением удельной поверхностной энергии изменяется его поверхностное натяжение, температура плавления и температуры структурных переходов; может измениться сама структура, его электронные характеристики, то есть весь спектр физико-химических свойств становится иным, чем для веществ в макросостоянии [10-13].

В качестве источника для получения нанодисперсных частиц активного металла в настоящей работе были использованы гидрозолы палладия, которые синтезировались при восстановлении водородом коллоидных растворов полигидрохсокомплексов Pd [11]. Такой метод синтеза обеспечивает получение устойчивых золей со средним размером металлических частиц палладия, равным 4,5 нм [14].

В данной работе изучены свойства бифункциональных морденитсодержащих Pd-катализаторов из гидрозолей Pd, нанесенных на Al-Zr-пилларированный монтмориллонит, и их каталитическая активность в реакции изомеризации н-гексана.

Экспериментальная часть

Pd-катализаторы готовили методом пропитки носителя водным раствором золей Pd, стабилизированных полиоксометаллатами. Для приготовления золей палладия смешивали раствор Na₂PdCl₄ и раствор соли Na₂MoO₄, смесь нагревали до кипения до образования коллоидного раствора полигидрохсокомплексов Pd(II), который затем охлаждали и пропускали водород до полного почернения раствора, что свидетельствует об образовании Pd-золя.

При синтезе пилларированных глин в качестве фиксирующего агента использован гидроксокомплекс алюминия предполагаемого состава [Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺, сокращенно (Al₁₃⁷⁺) с четырехкоординированным атомом алюминия. Методика получения олигомерного (Al₁₃⁷⁺) состоит в гидролизе водного раствора AlCl₃ водным раствором NaOH с соотношением OH/Al³⁺=2,5 и конечным pH=4,1 в условиях интенсивного перемешивания. Методика синтеза алюминиевого монтмориллонита (AlNaHMM) описана в [14].

Внедрение в межслоевые пространства монтмориллонита циркониевых комплексов [Zr₄(OH)₈(H₂O)₁₆]⁸⁺, осуществляли по методике [15-17]. В синтезированных нами образцах соотношение Zr⁴⁺/глина составляло 2,5 ммоль/г глины, а соотношение Al:Zr составляло 1:1. Монтмориллонит пилларировали последовательно путем введения сначала Zr, а затем Al.

Палладий в количестве 0,35 и 0,1 масс.% вносили в пилларированный Al:Zr-монтмориллонит методом пропитки раствором Pd-золя. Текстуальные характеристики образцов определяли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота на приборе ACCUSORB.

Активность образцов в изомеризации н-гексана исследовали в проточном реакторе при варьировании температуры процесса в интервале 250-400⁰С. Процесс проводился в токе водорода при объемной скорости подачи сырья 0,82час⁻¹.

Результаты и их обсуждение

Физико-химические характеристики палладиевых катализаторов на Al-Zr-пилларированном монтмориллоните приведены в таблице 1.

Как видно из таблицы 1, уменьшение содержания Pd от 0,35 до 0,1% в Pd-золь/AlZrCaHMM приводит к небольшому увеличению удельной поверхности образца (от 196,1 до 198,5 м²/г) и общего объема пор (от 0,238 до 0,260 см³/г). Бесцеолитные Pd-катализаторы являются преимущественно мезопористыми, причем с ростом содержания Pd от 0,1 до 0,35 % количество мезопор уменьшается от 81,6 до 64,2%, в то время как содержание микропор в этих катализаторах растет с 18,4 до 35,8%.

Таблица 1- Удельная поверхность, эффективный объем пор и их распределение для Pd-золь /AlZrCaHMM-катализаторов.

Образец	S, м ² /г	Общий объем пор, см ³ /г	R, Å	Относительное количество, %	
				Микропоры, (0-20Å)	Мезопоры, (20-80Å)
AlZrCaHMM+HM	249,9	0,167	12,0-70,0	70,7	29,3
0,35%Pd/AlZrCaHMM	196,1	0,238	10,0-65,0	35,8	64,2
0,1%Pd/AlZrCaHMM	198,5	0,260	10,0-70,0	18,4	81,6
0,35% Pd/AlZrCaHMM+HM	219,2	0,247	12,0-69,0	15,2	84,8
0,1% Pd/AlZrCaHMM+HM	222,5	0,216	12,0-69,0	44,1	55,9

Из таблицы 1 видно, что введение морденита способствует росту удельной поверхности пилларированного монтмориллонита и палладиевых катализаторов на его основе. Удельная поверхность морденитсодержащих Pd-катализаторов растет в равной степени независимо от количества Pd в катализаторе.

Введение морденита в Pd-катализаторы на Al-Zr-CaHMM, характеризуется не только ростом удельной поверхности, но и перераспределением пор по размерам по сравнению с Pd-катализаторами без цеолита. Количество мезопор в 0,35%Pd/AlZrCaHMM составляет 64,2%, а с введением морденита количество мезопор увеличивается до 84,8%. При сопоставлении распределения пор по размерам на морденитсодержащем носителе и на Pd-катализаторах на их основе можно видеть, что сам носитель характеризуется микропористой структурой, а при нанесении палладия количество микропор снижается. Так, при введении 0,1% Pd количество микропор уменьшается от 70,7 до 44,1%, в то время как на 0,35%Pd количество микропор еще меньше-15,2%.

Меняющуюся пористую структуру в зависимости от количества нанесенного палладия и наличия морденита наглядно иллюстрируют рисунки 1 и 2. Из рисунка 1 виден рост числа мезопор и уменьшение количества микропор в бесцеолитном Pd-катализаторе с уменьшением содержания палладия. С введением морденита количественное соотношение микро- и мезопор определяется количеством палладия в катализаторе. Для 0,1%Pd- катализатора содержание микропор растет, а количество мезопор снижается с введением морденита. В случае 0,35% Pd- катализатора наблюдается обратная картина: количество микропор уменьшается, а мезопор – увеличивается.

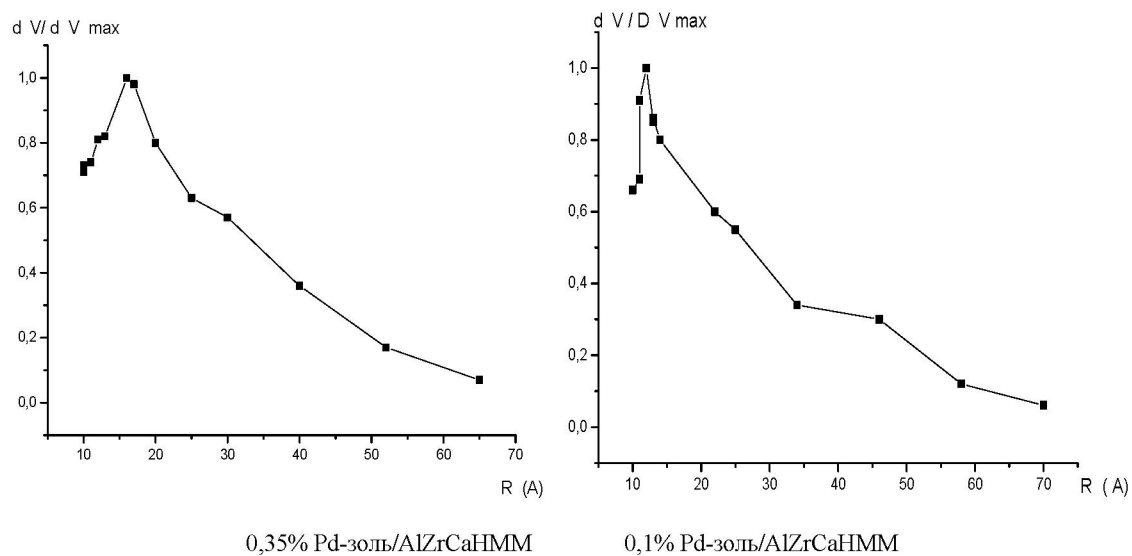
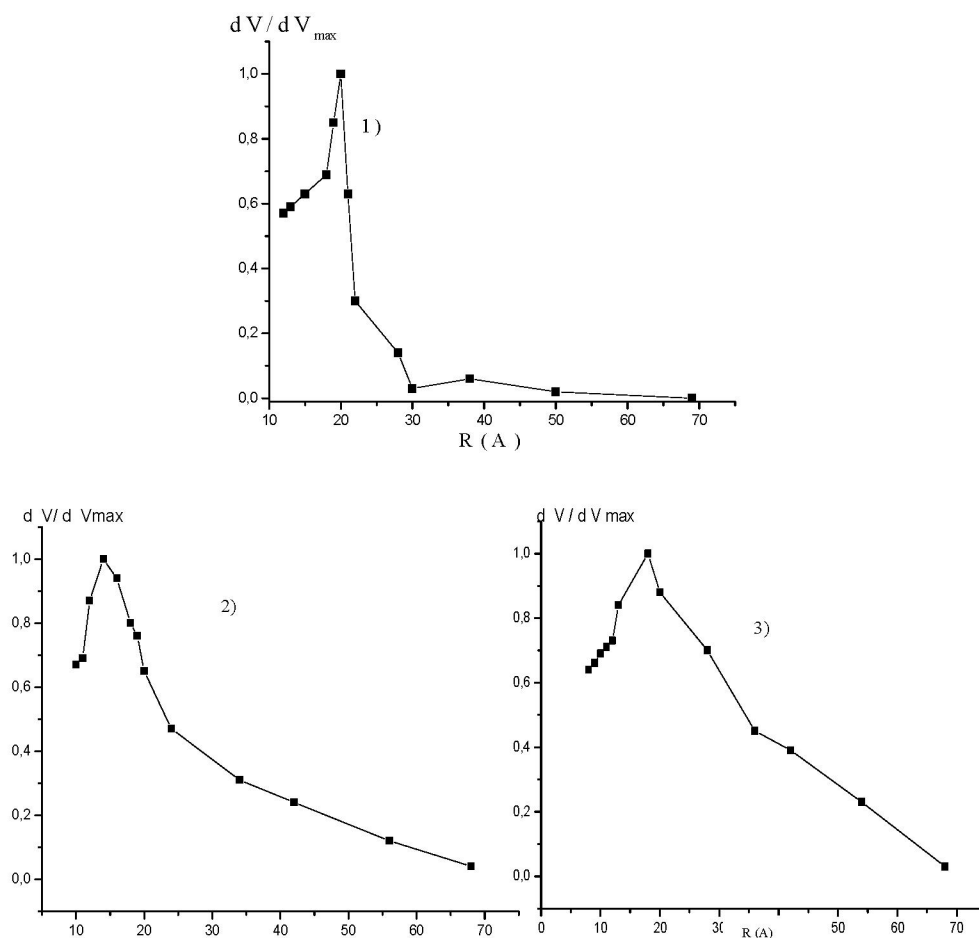


Рисунок 1– Кривые распределения пор по их эффективным радиусам в Pd-золь/AIZrCaHMM – композитных катализаторах в зависимости от содержания металла



Обозначения кривых: AlZrCaHMM+HM (1); 0,35% Pd/AIZrCaHMM+HM (2); 0,1% Pd/AIZrCaHMM+HM (3)

Рисунок 2– Кривые распределения пор по их эффективным радиусам на Pd- AlZrCaHMM+HM – композитном катализаторе в зависимости от содержания металла

Такое изменение текстурных характеристик катализаторов влияет и на их изомеризующую активность в процессе гидроконверсии н-гексана [18-19].

На рисунке 3 и табл.2 показаны изменения конверсии н-гексана, выхода изогексанов, селективности по изомерам на 0,35% и 0,1% Pd-контактах в зависимости от температуры.

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

Кат-р	Т, °С	α, %	S _{C6} , %	S _{C6+} , %	Выход продуктов реакции, %											
					{C ₁ -C ₄ }	i-Б	2МБ	2,2 ДМБ	2 МП	2,2 ДМП	2,4ДМП	2,2,3 ТМБ	3,3 ДМП	2 МГ	3 МГ	3 ЭП
0,35 % Pd	250	9,6	68,9	95,7	-	0,2	0,2	3,8	2,8	-	-	2,3	0,1	0,2	-	-
	300	36,6	90,5	96,7	0,1	0,6	0,5	17,9	15,2	-	-	1,5	0,4	0,2	0,2	-
	350	49,9	85,4	93,7	0,2	0,8	2,1	23,0	19,6	0,1	0,3	1,1	0,9	0,4	0,5	0,9
	400	56,8	79,1	93,6	0,2	0,5	3,0	25,2	19,8	0,9	0,6	1,9	1,4	0,6	2,5	0,27
0,1% Pd	250	8,0	63,8	95,3	-	0,14	0,24	2,96	2,15	-	-	2,16	0,04	0,33	-	-
	300	27,7	89,1	98,2	-	0,2	0,3	14,4	10,3	-	-	1,98	0,39	0,03	0,07	0,05
	350	43,0	88,5	95,3	0,16	0,46	1,4	19,7	18,3	0,1	0,2	0,26	1,5	0,6	0,12	0,15
	400	46,6	82,5	93,8	0,43	0,45	2,0	19,9	18,5	0,5	0,5	1,33	1,37	0,43	0,83	0,27

Анализ результатов изомеризации н-гексана на 0,35% и 0,1% палладиевых катализаторах на основе золей показали, что их активность и селективность меняются с уменьшением содержания палладия. Как видно из таблицы 2, конверсия н-гексана растет с повышением температуры и достигает 56,8% на 0,35% Pd-катализаторе и 46,6% на 0,1% Pd-катализаторе при 400°C. Селективность по C₆₊ изомерам при 400°C сохраняется очень высокой 93,6-93,8%. Выход диметилбутана при 400°C на 0,35% Pd-контакте составляет 25,2%. При уменьшении содержания палладия до 0,1% выход C₆-диизомеров уменьшается и составляет 19,9%. При этом выход продуктов гидрокрекинга не превышает 0,4%. На 0,35% Pd-катализаторе при 400°C содержание C₆-изомеров составляет 45%, при уменьшении содержания палладия до 0,1% выход изогексанов составляет 42,2%.

Наглядно данные по выходу изогексанов, селективности и конверсии процесса изомеризации н-гексана на 0,35% и 0,1% Pd-золь-катализаторах при различных температурах иллюстрирует рисунок 3.

Максимальные выходы изогексанов были получены на 0,1-0,35%Pd-катализаторах при температуре 400°C, которые составили 38,4-45,0%.

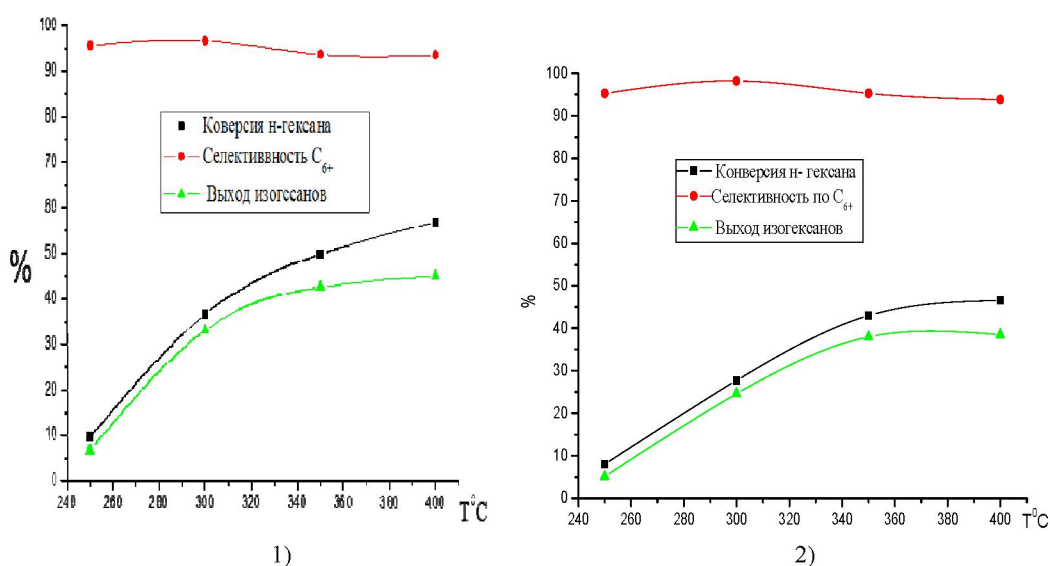


Рисунок 3 - Выход изогексанов, селективности и конверсии процесса изомеризации н-гексана на 0,35%Pd-золь/AlZrCaHMM(1); 0,1%Pd-золь/AlZrCaHMM (2)- катализаторах в зависимости от температуры

В таблице 3 и на рисунке 4 приведены данные по изомеризирующей активности Pd-золь/ AlZrCaHMM , модифицированном морденитом, в зависимости от содержания металла.

Таблица 3 - Изомеризация н-гексана на Pd-золь/ $\text{AlZrCaHMM}+\text{HM}$ - композитном катализаторе

Кат-р	Т, °С	α, %	S _α , %	S _{αβ} , %	Выход продуктов реакции, %											
					{C ₁ -C ₄	i-Б	2МБ	2,2ДМБ	2МП	2,2 ДМП	2,4Д МП	2,2,3ТМБ	3,3ДМП	2МГ	3МГ	3ЭП
0,35 % Pd	250	17,5	80,9	96,6	-	0,3	0,3	8,6	5,6	-	-	2,3	0,2	0,2	0,1	-
	300	45,4	88,7	94,2	0,4	0,9	1,4	21,5	18,8	-	-	1,5	0,6	0,2	0,2	-
	350	54,8	80,9	87,2	0,5	2,2	4,4	24,7	19,6	0,2	0,1	1,5	1,1	0,2	0,3	-
	400	57,8	73,9	87,3	0,5	2,5	4,3	23,4	19,3	0,7	0,7	1,7	1,6	0,5	2,3	0,3
0,1% Pd	250	13,3	76,2	96,3	-	0,18	0,31	6,04	4,12	-	-	2,29	0,14	0,25	-	-
	300	39,3	91,5	96,8	0,15	0,3	0,8	19,3	16,7	-	-	1,5	0,45	0,06	0,07	-
	350	51,8	83,9	90,1	0,34	1,5	3,3	23,7	19,8	0,17	0,2	0,47	1,17	0,91	0,15	0,16
	400	50,8	76,1	90,1	0,51	1,53	2,6	20,0	18,7	0,86	0,7	2,28	1,37	0,73	1,3	0,27

Введение морденита в составPd-золь/ AlZrCaHMM мало влияет на его активность и селективность. На 0,35%Pd/ $\text{AlZrCaHMM}+\text{HM}$ -катализаторемаксимальный выход изогексанов, наблюдается при 350°С, который достигает 44,3%, при этом количество C_6 – дизамещенных изомеров составляет 24,7%.

С повышением температуры изомеризации до 400°С конверсия н- гексана растет до 57,8% с селективностью по C_{6+} 87,3%, выход изогексановсоставляет 42,7%. При уменьшении содержания палладия до 0,1% при 350°С конверсия н-гексанападает от 54,8% до 51,8%. На этом катализаторе выход изогексанов составляет 43,5%, количество 2,2 диметилбутанов 23,7%. Найдено, что в исследованном интервале температур селективность по C_{6+} изомерам для всех катализаторов сохраняется высокой 87,2–96,6%. Количество продуктов гидрокрекинга не превышает 0,5%.

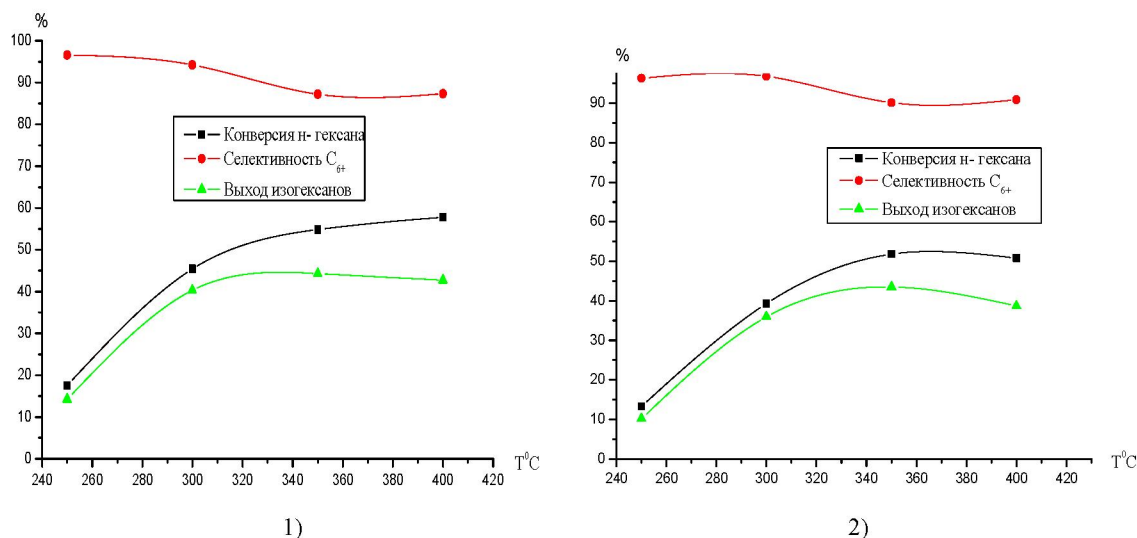


Рисунок 4 - Выход изогексанов, селективности и конверсии процесса изомеризации н-гексана на 0,35%Pd-золь / $\text{AlZrCaHMM}+\text{HM}$ (1); 0,1%Pd-золь / $\text{AlZrCaHMM}+\text{HM}$ (2)- катализаторов в зависимости от температуры процесса

Максимальный выход изогексанов был получен на 0,35%Pd/ AlZrCaHMM -катализаторе при 400°С, что составляет 44,94%. Образование C_7 -изомеров 2,2 ДМП, 2,4 ДМП 2,2,3 ТМБ, 2 МГ, 3МГ, 3 ЭП в количестве 8,2% на этом катализаторе свидетельствует, вероятно, о побочно протекающих процессах при изомеризации н-гексана.

При добавлении морденита в 0,35%Pd-золь-катализатор выход изогексанов составляет 44,3%, а C_7 - изомеры образуются в количестве 3,5%. Аналогичный рост изомеризирующей активности наблюдался наPt-катализаторе, нанесенном на сульфатированный ZrO_2 , при температуре 400°С, как и в случае Pd-катализатора на пилларированной глине, что характерно для высокотемпературной

изомеризации по бифункциональному механизму. В классическом виде бифункциональный механизм подразумевает независимое действие «металлических» и «кислотных» центров [20].

Дисперсность частиц Pd-золей определяли электронно-микроскопическим методом (ЕМВ-125К) с применением микродифракции. Согласно данным электронной микроскопии катализаторы характеризуются однородным распределением частиц по размерам (рис. 5). Ранее было показано, что при нанесении Pd-золей на носители размер частиц металла не меняется [14]. В 0,1%Pd-катализаторе из золей микродифракционной картины найдены рефлексы, которые можно отнести к Pd_5Si ZrO , что свидетельствует о взаимодействии Pd с элементами носителя с образованием силицида палладия (рис. 5а). Возможно, это взаимодействие имеет место при проникновении наночастиц Pd-золя в пористую структуру пилларированного монтмориллонита с последующей необратимой сорбцией полиоксометаллата, являющегося неорганическим стабилизатором золя. Действительно, средний размер частиц палладия в 0,35%Pd, полученном из золя полиоксомолибдата (Mo_7O_{24}), составляет 3,5-5,5 нм, который мало меняется при нанесении на пилларированную глину (рис. 5б).

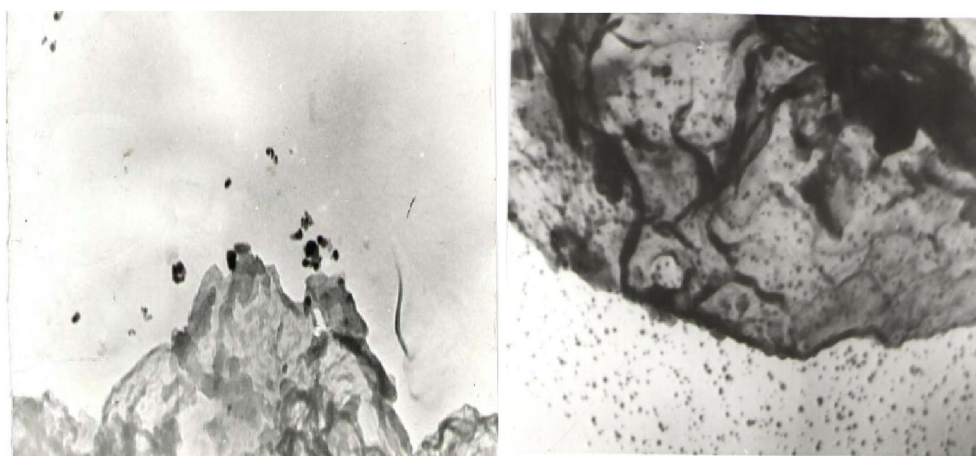


Рисунок 5– Электронномикроскопический снимок 0,35%Pd-золя/AlZrCaHMM-катализатора (Увеличение 50000)

На электронномикроскопическом снимке 0,35%Pd-золя/AlZrCaHMM-катализаторе видны обширные участки скопления частиц Pd размером 4-5 нм, а также идентифицирован ZrO .

С введением морденита в катализатор размер частиц палладия не меняется, что видно на рисунке 6.

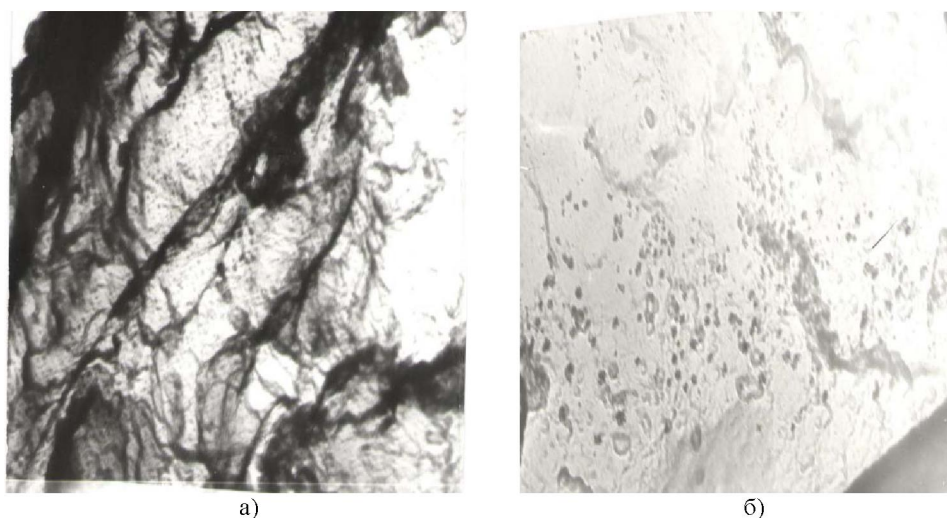


Рисунок 6– Электронномикроскопические снимки 0,1%Pd-золя/AlZrCaHMM+HM (а) (Увеличение 24000); 0,35%Pd-золя/AlZrCaHMM+HM (б) -катализаторов (Увеличение 50000)

Как видно из рисунка 6(а) на катализаторе 0,1%Pd-Zr/AlZrCaHMM+HM, модифицированном морденитом, количество Pd-наночастиц размером частиц 4-5 нм небольшое. При увеличении содержания палладия до 0,35% в морденитсодержащем катализаторе (рис. 6б) видны мелкие плотные частицы Pd размером 5-7 нм, которые образуют небольшие агрегаты из нескольких частиц.

Выводы. Были синтезированы Pd-катализаторы из золь, стабилизированных полиоксометаллатами и нанесенных на пилларированный Al/Zr монтмориллонит. Определены текстурные свойства носителей и Pd-катализаторов на их основе.

Электронно-микроскопически определен размер частиц палладия в золях, равный 4-7 нм, который не меняется при нанесении на носитель.

Введение морденита в Pd-катализаторы для концентрации Pd 0,35% и 0,1% приводит к увеличению конверсии н-гексана при сохранении высокой селективности.

Испытания полученных катализаторов показали их высокую изомеризующую активность и селективность в реакции изомеризации н-гексана. Максимальный выход изогексанов (24,7% 2,2ДМБ + 19,6% 2МП) составляет 44,3% при температуре 350⁰С и атмосферном давлении на 0,35%Pd-золь/AlZrCaHMM+HM.

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 проекта 0256/ГФ4 «Регулирование физико-химических и каталитических свойств модифицированных слоистых алюмосиликатов для синтеза высокооктановых изомеров из н-парафинов нефти».

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Смоликов М.Д., Бикметова Л.И., Кирьянов Д.И., Затолокин Е.В., Казанцев К.В., Муромцев И.В., Белый А.С. Катализаторы изомеризации бензиновых фракций на основе сульфатированного диоксида циркония, нанесенного на Г-AL₂O₃/Катализ в промышленности - 2014. - №. -С.44-48.
- [2] Боруцкий П.Н., Подклетнова Н.М. // Катализ в промышленности. 2002. № 2. С. 86—88.
- [3] Зиннуров Р. Р., Зиннуров Д. Р., Ахмедьянова Р. А., Лиакумович А. Г. Скелетная изомеризация н-пентана и н-гексана при комнатной температуре в присутствии каталитических систем на основе галогенидов алюминия, обладающих суперкислотными свойствами. // Вестник казанского технологического университета, 2011 г. №8. С. 51-59.
- [4] Кузьмина Р.И., Фролов М.П., Ливенцев В.Т. Изомеризация процессов получения экологически чистых бензинов: учеб. Методическое пособие-Саратовск: изд. Саратовский университет, 2008 г. -88с.
- [5] Бурсиан, Н.Р. Технология изомеризации парафиновых углеводородов. – М.: Химия, 1985. – 191 с.
- [6] Сидоров Г.М., Ахметов А.Ф., Зиннатуллин Р.Р. Опыт получения компонентов автомобильных бензинов с улучшенными экологическими характеристиками// Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2014. – № 1. –С.31-33.
- [7] Иванова А.А., Гильмутдинов А.Т. Исследование низко- и среднетемпературной изомеризации пентангексановой фракции // Нефтегазовое дело -2013. -№1. -С.341-348.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] Попов Ю. В, Мохов В. М., Небыков Д. Н., Будко И. И. Наноразмерные частицы в катализе: получение и использование в реакциях гидрирования и восстановления (обзор) // ИЗВЕСТИЯ Волг ГТУ -2014. Часть 1- С.5-44.
- [11] Ролдугин, В. И. Самоорганизация наночастиц на межфазных поверхностях / В. И. Ролдугин // Успехи химии. – 2004. – Т. 73, № 2. – С. 123–156.
- [12] Ершов, Б. Г. Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства // Российский хим. журнал. – 2002. – Т. 45, № 3. – С. 20–30.
- [13] Казаков М.О, Лавренов А.В, Бельская О.Б, Финевич В.П. Влияние природы металлического компонента на свойства бифункционального катализатора изомеризации алканов. // Конференция молодых ученых по нефтехимии к 100-летию со дня рождения проф. А.Ф.Платэ. 3-6 октября 2006г. г. Звенигород - С. 51.
- [14] Максимов Г.М., Зайковский В.И., Матвеев К.И., Лихолобов В.А. Получение коллоидных растворов металлического Pd, стабилизированных полиоксометаллатами, и нанесенных катализаторов на их основе. // Кинетика и катализ. - 2000. -Т.41, №6. 925-932.
- [15] Закарина Н.А., Акурбекова А.К., Волкова Л.Д., Григорьева В.П., Шаповалов А.А. Изомеризация н-гексана на Pd-содержащем столбчатом алюминином монтмориллоните. Известия НАН РК, Серия химическая. 2005. №5. С.3-7.

- [16] Gil A., Massinon., Grange P. Analysis and comparison of the microporosity in Al-, Zr- and Ti-pillared clays // *Microporous Materials* -1995 -Vol. 4, №5. –P. 369-378.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] Liu, C Pt-Pd bi-metall nanoparticles captured and stabilized by imine groups in a periodicmesoporousorganosilica of SBA-15 for hydrogenation of nitrobenzene/ C.Liu, R. Tan, N.Yu, D.Yin// *Microporous and mesoporous materials* – 2010.- V.131.-P.162-169.
- [20] Бикметова Л.И., Казанцев К.В., Затолокина Е.В. Исследование Pt/SO₄/ZrO₂ систем, нанесенных на SiO₂ и Al₂O₃, в реакции изомеризации н-гексана // *Химия в интересах устойчивого развития.* -2013. -№1. – С. 47-53.

REFERENCES

- [1] Smolnikov M.D., Bikmetova L.I., Kir'yanov D.I., Zatolokin E.V., Kazancev K.V., Muromcev I.V., Belyj A.S. Kataliz v promyshlennosti. **2014**, 44-48. (in Russ.).
- [2] Boruckij P.N., Podkletova N.M. Kataliz v promyshlennosti. **2002**, 2, 86—88. (in Russ.).
- [3] Zinnurov R. R., Zinnurov D. R., Ahmed'yanova R. A., Liakunovich A. G. Vestnik kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. **2011**, 8, 51-59. (in Russ.).
- [4] Kuz'mina R.I., Frolov M.P., Livencev V.T. Metodicheskoe posobie-Saratovsk: izd. Saratovskij universitet, **2008**, 88. (in Russ.).
- [5] Bursian, N.R. N.R. Bursian. M.: Himiya, **1985**, 191. (in Russ.).
- [6] Sidorov G.M., Ahmetov A.F., Zinnatullin R.R. Mezhdunarodnyj zhurnal prikladnyh i fundamental'nyh issledovanij. – **2014**, 1, 31-33. (in Russ.).
- [7] Ivanova A.A., Gil'mutdinov A.T. *Neftegazovoe delo*, **2013**, 1, 341-348 (in Russ.).
- [8] Smirnov V.K., Talisman E.L., Kapustin V.M., Babaeva I.A. idr. *Neftepererabotkaineftekhimiya* **2005**, 2, 14-17 (in Russ.).
- [9] Travkina O.S., Kuvatova R.Z., Pavlova I.N., idr. *Neftekhimiya*, **2015**, 5, 826-837 (in Russ.).
- [6] Skornikova S.A., Kiseleva T.P., Celyutina M.I. idr. *Vestnikirkutskogogosudarstvennogotekhnicheskougouniversiteta*, **2010**, 4, 147-151. (in Russ.).
- [7] Tagiev D.B., Imanova R.V., Starikov R.V. idr. *Neftekhimiya*, **2008**, 1, 29-32. (in Russ.).
- [8] Smolnikov M.D., SHkurenok V.A., Yablokova S.S. Kataliz v neftepererabatyvayushchej promyshlennosti, **2014**, 2, 51-58 (in Russ.).
- [9] Issaadi R., Garin F., Chitour Ch.E., Maire G. *Applied Catal.* **2001**, 207, 323-332.
- [10] Popov Y. V., Mohov V. M., Nebykov D. N., Budko I. I. (obzor) *IZVESTIYA Volg GTU* **2014**, 1: 5-44. (in Russ.).
- [11] Roldugin, V. I. *Uspekhiihimii*, **2004**, 2, 123–156. (in Russ.).
- [12] Ershov, B. G. *Rossiiskij him. Zhurnal*, **2002**, 45: 3, 20–30. (in Russ.).
- [13] Kazakov M.O., Lavrenov A.V., Bel'skaya O.B., Finevich V.P. *Konferenciya molodyh uchennyh ponedel'nyh k 100-letiyu so dnyarozhdeniya prof. A.F. Plateh.* 3-6 oktyabrya, **2006**, Zvenigorod, 51 (in Russ.).
- [14] Maksimov G.M., Zajkovskij V.I., Matveev K.I., Liholobov V.A. *Kinetika kataliz.* **2000**, 6, 925-932 (in Russ.).
- [15] Zakarina N.A., Akurpekova A.K., Volkova L.D., Grigor'eva V.P., SHapovalov A.A. *Izvestiya NAN RK, Ceriya himicheskaya*, **2005**, 5, 3-7 (in Russ.).
- [16] Gil A., Massinon., Grange P. *Microporous Materials*. **1995**, 4, 5, 369-378.
- [17] Malimbaeva M.M., Zakarina N.A., Akulova G.V. *Izvestiya NAN RK. Ser.him.* **2007**, 3. 27-31 (in Russ.).
- [18] Issaadi R., Garin F., Chitour Ch.E., Maire G. *Applied Catal*, **2001**, 207, 323-332.
- [19] Liu, C., *Microporous and mesoporous materials*. **2010**, 131, 162-169.
- [20] Bikmetova L.I., Kazancev K.V., Zatolokina E.V. *Issledovanie Himiya v interesah ustojchivogorazvitiya*, **2013**, 1, 47- 53 (in Russ.).

Н.А. Закарина¹, А.К. Акурпекова¹, Л.С. Джумабаева², Д.А. Жумадуллаев¹

¹«Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы қ.;

²Қ.Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті, Алматы қ.

**Al-Zr-МЕН ПИЛЛАРИРЛЕНГЕН МОНТМОРИЛЛОНИТКЕ
ҚОНДЫРЫЛҒАН НАНОДИСПЕРСТІ Pd-КАТАЛИЗАТОРЛАРДАҒЫ
Н-ГЕКСАН ИЗОМЕРИЗАЦИЯСЫ**

Түйін. Бұл жұмыста Тағандық монтмориллонитке Al-Zr енгізілген нанодисперсті Pd –катализаторларындағы н-гексан гидроизомеризациясы мәліметтері келтірілген. Нәтиже бойынша, Pd мөлшерінің Pd-Zr/AlZrCaHMM-да 0,35–тен бастап, 0,1%–ке дейін төмендеуі кеуектердің жалпы көлемінің, мезокеуектер мөлшерінің және меншікті беттің аздап үлкеюіне әкеледі. н-гексан конверсиясы температура артқан сайын

өседі және 400⁰С кезінде 0,35%Pd-катализаторында 56,8% дейін, ал 0,1% Pd-катализаторында 46,6% дейін жетеді. Нәтиже бойынша, Pd көрсеткішінің Pd-Zr/AlZrCaHMM-да 0,35-тен бастап, 0,1%-ке дейін төмендеуі нақты бетінің үлгісі 196,1 м²/г-нан 198,5 м²/г-ға дейін артуына әкеледі. 400⁰С кезінде C₆₊ изомерлері бойынша селективтілігі өте жоғары күйінде сақталады: 93,6-93,8%. Крекинг өнімдерінің шығымы 0,4% аспайды. Pd-золь/AlZrCaHMM құрамына морденит енгізгенде, әсіресе, 250⁰С және 300⁰С температураларында белсенділігі мен селективтілігі артады. Изомеризация температурасын 400⁰С дейін көтерген кезде, C₆₊ 87,3% селективтілік кезінде н-гексан конверсиясы 57,8% дейін артып, изогександар шығымы 42,7% құрайды. 350⁰С кезінде палладий мөлшерінің 0,1% дейін төмендегенде н-гексан конверсиясы 54,8%-дан 51,8% дейін төмендейді. Зерттелген температурлар интервалында C₆₊ изомерлер бойынша селективтілік барлық катализаторлар үшін жоғары болды 87,2–96,6%. Гидрокрекингтің өнімдер мөлшері 0,5%-дан аспайды. Pd-золь бөлшектерінің өлшемі электронды-микроскопиялық әдіспен (ЕМВ-125К) анықталған, 4-7 нм құрайды. Электронды микроскопияның нәтижесіне сәйкес катализаторлар өлшемдері бойынша бөлшектердің біртекті таралуымен сипатталады.

Тірек сөздер: Изомеризация, н-гексан, бағаналы монтмориллонит, катализатор, палладий, алюминий, цирконий, нанобөлшектер, микрокеуектер, мезокеуектер.

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;

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

Джумабаева Л.С. - PhD-докторант, Алматы, ул. Сатпаева 22, КазННТУ им. К.И. Сатпаева djumabaevs@mail.ru;

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