

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 424 (2017), 56 – 64

UDC 665.656.2;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: n.zakarina@ifce.kz

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

Abstract. Pd/AlZrCaHMM-catalysts have been tested in the course of an isomerization of n-hexane. It is shown that conversion of n-hexane over Pd-catalysts slightly decreases by 0,35% and 0,1% with reduction of content of palladium. Conversion of n-hexane and a yield of isomers increase with growth of the temperature on both catalysts and at the temperature of 350⁰C reach constant values. Selectivity to C₆₊-isomers on catalysts with various quantities of Pd decreases from 96,7-95,0% at 250⁰C to 91,2-91,4% at 400⁰C. The quantity of products of hydrocracking on both catalysts does not exceed 0,4% even at 400⁰C. With introduction of a mordenit conversion of n-hexane increases in 2,3-1,5 times on the 0,1% Pd-catalyst at temperatures of 250 and 300⁰C. Growth of conversion of n-hexane with temperature increases on the 0,35% Pd-catalyst, the promoted mordenite, much lower.

The low-percentage 0.1%Pd-catalyst exceeds 0,35% Pd-catalyst in quantity of dimethylbutan and the total quantities of C₆₊- isomers (47,4% and 44,3%). Decrease in amount of palladium to 0,1% and modifying of Pd-catalysts by mordenite leads to strengthening the isomerization of properties with formation of significant amounts of mono - and the disubstituted isohexanes that is caused by growth of quantity of middle and strong acid centers found by ammonia thermal desorption method.

Key words: Isomerization, n-hexane, pillared montmorillonite, catalyst, palladium, aluminium, zirconium, acid center.

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)

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

Аннотация. Pd/AlZrCaHMM-катализаторы были испытаны в процессе изомеризации н-гексана. Показано, что конверсия н-гексана на 0,35% и 0,1% палладиевых катализаторах незначительно снижается с уменьшением содержания палладия. Конверсия н-гексана и выход изомеров растут с повышением температуры на обоих катализаторах и при температуре 350⁰C достигают постоянных значений. Селективность по C₆₊ изомерам на катализаторах с различным содержанием Pd снижается от 96,7-95,0% при 250⁰C до 91,2-91,4% при 400⁰C. Количество продуктов гидрокрекинга на обоих катализаторах не превышает 0,4% даже при 400⁰C. С введением морденита конверсия н-гексана растет в 2,3- 1,5 раза на 0,1%Pd-катализаторе при температурах 250 и 300⁰C. Рост конверсии н-гексана с повышением температуры на 0,35%Pd-катализаторе, промотированном морденитом, значительно ниже.

По количеству диметилбутанов и суммарному содержанию C₆₊изомеров (47,4%) низкопроцентный катализатор превосходит 0,35% Pd-катализатор (44,3%). Снижение количества палладия до 0,1% и модифицирование Pd-катализаторов морденитом приводят к усилению изомеризующих свойств с образованием

значительных количеств моно- и дизамещенных изогексанов, что обусловлено ростом количества средних и сильных кислотных центров, найденных методом термодесорбции аммиака.

Ключевые слова: изомеризация, н-гексан, столбчатый монтмориллонит, катализатор, палладий, алюминий, цирконий, кислотный центр.

Введение. Основными процессами, используемыми в нефтеперерабатывающей промышленности для получения высокооктановых моторных топлив, удовлетворяющих современным экологическим и эксплуатационным требованиям, являются процессы скелетной изомеризации и гидроизомеризации различных фракций нефти с получением разветвленных парафинов, обеспечивающих значительный рост октановых чисел топливных фракций [1-4]. Спрос на высококачественные моторные топлива с низким содержанием ароматических углеводородов и высоким содержанием экологически чистых изомеров, ведет к необходимости совершенствования катализаторов изомеризации [5-6].

К наиболее распространенным промышленным катализаторам изомеризации относятся Pt-содержащие системы, нанесенные на деалюминированный морденит с канальной системой пор. Трехмерная система каркаса морденита, построенная из цепочек пятичленных колец образует одномерную систему 12-членных каналов шириной $7,0 \times 6,5 \text{ \AA}$, связанных между собой в одном направлении восьмичленными каналами шириной $2,6 \times 5,7 \text{ \AA}$. Это катализаторы HS-10 фирмы UOP, катализатор EP-632 Французского института нефти, катализатор процесса Hysorag фирмы Sud-Chemie. Для большинства реакций, в которых используют морденитсодержащие катализаторы, канальная система морденита может рассматриваться как одномерная, так как диффузия больших молекул через малые (8-членные) каналы затруднена [7-8].

В качестве носителей для Pt и Pd-катализаторов изомеризации были предложены пилларированные различными оксидами слоистые алюмосиликаты (монтмориллонит), и было показано, что основным преимуществом таких катализаторов представляется их высокая селективность по изомерам [9-12]. Было замечено, что на разработанных катализаторах при температурах 250-300°C реакции гидрокрекинга практически не идут, и только при более высоких температурах в продуктах реакции появляются небольшие количества газообразных C_1 - C_3 углеводородов, образующихся в результате гидрокрекинга.

На примере реакции изомеризации н-гексана установлена более низкая изомеризующая активность Pd-катализаторов по сравнению с Pt, выражающаяся в небольшом снижении выходов 2,2-диметилбутана. Несмотря на это, практическое применение палладиевых катализаторов представляется вполне перспективным при условии нахождения эффективных кислотных промоторов для повышения выхода продуктов изомеризации и длительности их службы.

Цель данной работы - изучение влияния морденита и содержания палладия на текстурные и каталитические свойства Pd-катализаторов, нанесенных на алюминий - циркониевый столбчатый монтмориллонит в процессе изомеризации н-гексана.

Экспериментальная часть

Синтез столбчатого алюминиевого монтмориллонита (AlNaHMM) на основе Таганского ММ описан нами ранее [13]. При синтезе пилларированных глин в качестве фиксирующего агента использован гидроксокомплекс алюминия предполагаемого состава $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$, сокращенно (Al_{13}^{7+}) с четырехкоординированным атомом алюминия. Методика получения олигомерного (Al_{13}^{7+}) состоит в гидролизе водного раствора AlCl_3 водным раствором NaOH с соотношением $\text{OH}/\text{Al}^{3+}=2,5$ и конечным $\text{pH}=4,1$ в условиях интенсивного перемешивания.

Внедрение в межслоевые пространства монтмориллонита циркониевых комплексов $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$, осуществляли по методике [14-16]. В синтезированных нами образцах соотношение Zr^{4+} /глина составляло 2,5 ммоль/г глины, а соотношение Al:Zr составляло 1:1. Палладий в количестве 0,35 и 0,1 масс.% вносили в пилларированный Al:Zr-монтмориллонит методом пропитки раствором PdCl_2 . 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 250-400°C. Процесс проводился в токе водорода при объемной скорости подачи сырья $0,82 \text{ час}^{-1}$.

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/AlZrCaHMM приводит к небольшому снижению удельной поверхности образца от 167,6 до 165,0 м²/г. Общий объем пор растет от 0,175 см³/г до 0,180 см³/г. Расчет распределения пор по размерам показал, что при уменьшении содержания Pd от 0,35 до 0,1% количество микропор растет от 46,2 до 57,3% в то время как содержание мезопор снижается с 53,8 до 42,7%.

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 на 61% и 29,8% при содержании палладия 0,35% и 0,1%, соответственно.

Таблица 1 - Удельная поверхность, эффективный объем пор и их распределение для Pd/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	167,6	0,175	12,5-70,0	46,2	53,8
0,1%Pd/AlZrCaHMM	165,0	0,180	12,5-70,0	57,3	42,7
0,35% Pd/AlZrCaHMM+HM	228,6	0,153	12,0-70,0	54,0	46,0
0,1% Pd/AlZrCaHMM+HM	194,8	0,180	12,0-70,0	50,5	49,5

Введение морденита в Pd-катализаторы на Al-Zr-CaHMM, характеризуется ростом удельной поверхности и перераспределением пор по размерам по сравнению с Pd-катализаторами, нанесенными на CaHMM, пилларированный диоксидными структурами Al-Zr(1:1) без цеолита. Количество мезопор в 0,35%Pd/AlZrCaHMM составляет 53,8%, а с введением морденита количество мезопор снижается до 46%. На 0,1% Pd-катализаторе наблюдается обратная картина: в морденитсодержащем катализаторе количество мезопор растет с 42,7 до 49,5%.

Меняющуюся пористую структуру в зависимости от количества нанесенного палладия и наличия морденита наглядно иллюстрируют рисунок 1 и 2. Из рисунка 1 виден рост числа микропор и уменьшение количества мезопор 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 падает, а мезопор растет с введением морденита. В случае 0,35% Pd- катализатора наблюдается обратная картина: количество микропор растет, а мезопор- уменьшается.

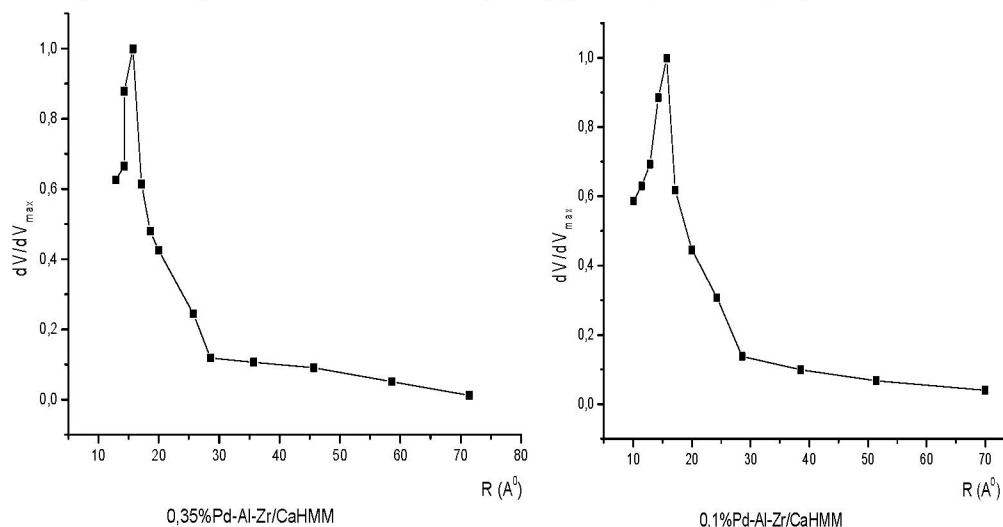
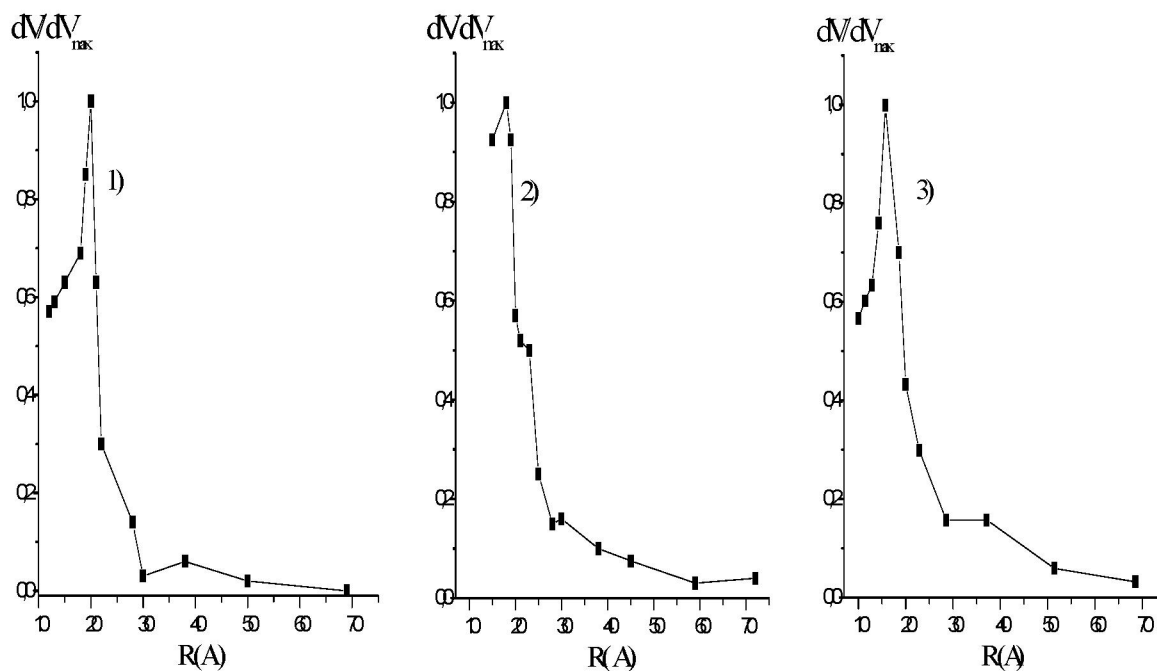


Рисунок 1 – Кривые распределения пор по их эффективным радиусам в Pd- AlZrCaHMM – композитных катализаторах в зависимости от содержания металла



Обозначения кривых: AlZrCaHMM+HM (1); 0,35% Pd/AlZrCaHMM+HM (2); 0,1% Pd/AlZrCaHMM+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. Ранее нами на примере Pt/TiNaHMM- катализатора было найдено, что введение морденита в состав катализатора способствует усилению его гидроизомеризующей активности [17].

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.

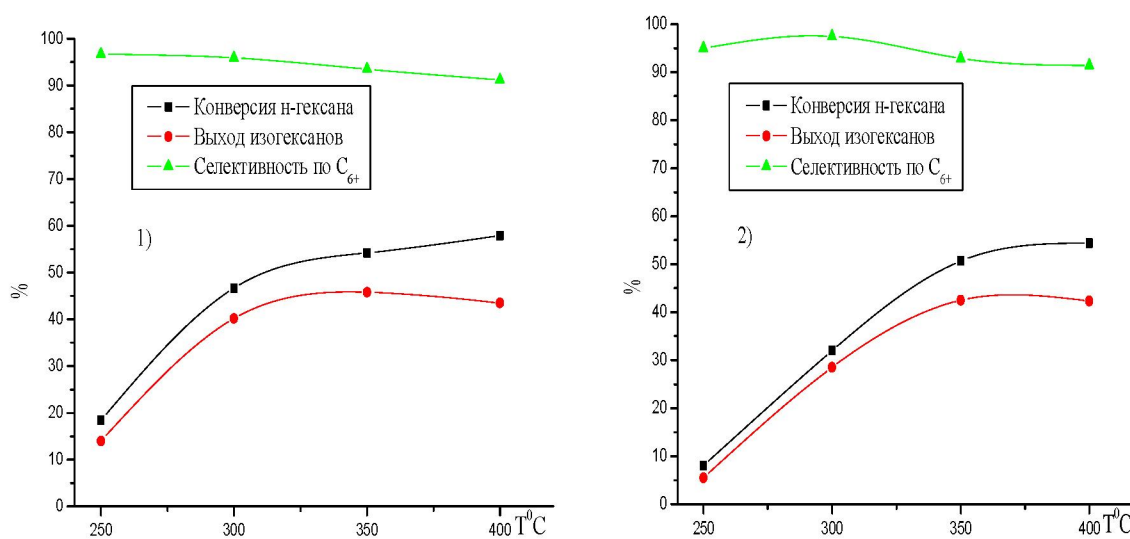


Рисунок 3 - Выход изогексанов, селективности и конверсии процесса изомеризации н-гексана на 0,35%Pd/AlZrCaHMM (1); 0,1%Pd/AlZrCaHMM (2)- катализаторов в зависимости от температуры процесса

Проведённые испытания 0,35% и 0,1% палладиевых катализаторов показали, что их активность незначительно снижается с уменьшением содержания палладия. Конверсия н-гексана и выход изомеров растут с повышением температуры на обоих катализаторах и при температуре 350⁰С достигают постоянных значений.

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

Кат-р	T, °C	α , %	S _{C₆} , %	S _{C₆+} , %	Выход продуктов реакции, %											
					{C ₁ -C ₄ }	i-Б	2М Б	2,2Д МБ	2М П	2,2 Д МП	2,4Д МП	2,2, 3Т МБ	3,3Д МП	2М Г	3М Г	3Э П
0,35% Pd	250	18,4	76,1	96,7	-	0,2	0,4	8,4	5,6	-	-	3,2	0,3	0,2	0,1	-
	300	46,7	86,1	95,9	0,3	0,7	0,9	19,8	20,4	0,1	0,1	2,2	1,0	0,6	0,3	0,3
	350	54,2	84,5	93,5	0,4	0,8	2,3	23,4	22,4	0,3	0,5	1,9	1	0,4	0,3	0,5
	400	57,9	75,1	91,2	0,4	0,8	3,9	22,7	20,8	0,7	2,2	1,9	3,6	0,3	0,3	0,3
0,1% Pd	250	8,0	68,8	95,0	-	0,2	0,2	3,2	2,3	-	-	2,1	-	-	-	-
	300	32,0	89,1	97,5	-	0,4	0,4	16,5	12,0	-	-	2,1	0,3	0,1	0,1	0,1
	350	50,7	83,8	92,9	0,2	0,9	2,4	22,4	20,1	0,1	0,4	1,5	1,0	0,4	0,4	0,9
	400	54,4	77,8	91,4	0,4	0,6	3,7	22,4	19,9	0,6	0,5	1,6	1,4	2,5	0,5	0,3

На 0,35% Pd-катализаторе конверсия н-гексана при 400⁰С составляет 57,9%, которая снижается до 54,4% на 0,1% Pd-катализаторе при 400⁰С. Селективность по C₆₊ изомерам на катализаторах с различным содержанием Pd снижается от 96,7-95,0% при 250⁰С до 91,2-91,4% при 400⁰С. Количество продуктов гидрокрекинга на обеих катализаторах не превышает 0,4% даже при 400⁰С.

В таблице 3 и на рисунке 4 приведены данные по изомеризующей активности Pd/AlZrCaHMM, модифицированном морденитом, в зависимости от содержания металла. Введение морденита в состав Pd/AlZrCaHMM оказывает значительное влияние на его активность и селективность. На 0,35%Pd/AlZrCaHMM+HM-катализаторе максимальный выход изогексанов, равный 44,3%,наблюдается при 300⁰С, в то время время как на бescеолитном катализаторе более высокий выход изогексанов-45,8% был найден при 350⁰С. Дальнейшее повышение температуры снижает выход изогексанов на обеих катализаторах.

Таблица 3 - Изомеризация н-гексана на Pd/AlZrCaHMM+HM- композитном катализаторе

Кат-р	T, °C	α, %	S _{C6} , %	S _{C6+} %	Выход продуктов реакции, %											
					{C ₁ - C ₄ }	i-Б	2М Б	2,2Д МБ	2М П	2,2 Д МП	2,4Д МП	2,2, 3Т МБ	3,3Д МП	2М Г	3М Г	3Э П
0,35% Pd	250	19,2	83,3	96,9	-	0,2	0,4	9,8	6,2	-	-	2,2	0,1	0,2	0,1	-
	300	50,5	87,7	94,3	0,4	0,5	2,0	23,6	20,7	-	-	1,5	0,8	0,3	0,7	-
	350	54,0	81,3	89,6	0,8	1,2	3,6	22,8	21,1	0,4	0,5	1,7	1,0	0,3	0,3	0,3
	400	55,8	80,0	90,9	1,2	0,5	3,4	22,8	20,7	0,6	0,5	1,8	1,7	2,3	0,2	0,1
0,1% Pd	250	18,7	78,6	96,8	-	0,2	0,4	8,8	5,9	-	-	2,9	0,4	0,1	0	0
	300	46,1	89,6	96,3	0,2	0,3	1,2	21,2	20,1	-	-	2,0	0,6	0,1	0,2	0,2
	350	56,9	83,3	90,7	0,9	0,8	3,6	24,5	22,9	0,1	0,5	1,7	1,1	0,2	0,3	0,3
	400	52,3	77,4	92,5	0,8	0,7	2,4	20,3	20,2	0,6	0,5	2,4	1,5	0,8	1,6	0,5

Сопоставление результатов, представленных в табл.2 и 3, показывает, что с введением морденита конверсия н-гексана растет в 2,3- 1,5 раза на 0,1%Pd-катализаторе при температурах 250 и 300⁰С. Рост конверсии н-гексана на 0,35%Pd-катализаторе, промотированном морденитом, значительно ниже.

Максимальный выход диметилбутана из н-гексана на 0,35% Pd-контакте, модифицированном морденитом, составляет 23,6% при 300⁰С. При уменьшении содержания палладия до 0,1% максимальный выход C₆-диизомеров растет до 24,5% при 350⁰С. По суммарному содержанию C₆₊изомеров (47,4%) низкопроцентный катализатор также превосходит 0,35% Pd-катализатор(44,3%). Найдено, что в исследованном интервале температур селективность по C₆₊

изомерам для всех катализаторов сохраняется высокой 89,6– 96,9%. При этом выход продуктов гидрокрекинга немного ниже на 0,1% Pd-катализаторе, чем на 0,35% Pd-катализаторе. Однако количество продуктов гидрокрекинга не превышает 1,2% на 0,35%Pd/AlZrCaHMM+HM при 400⁰С.

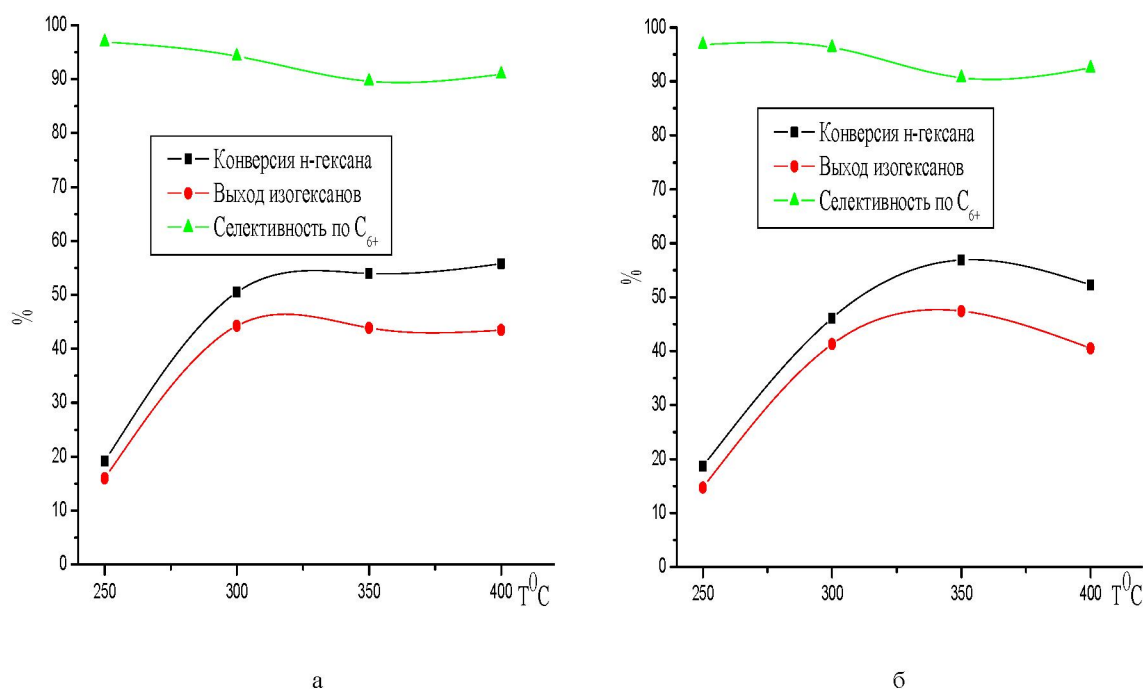


Рисунок 4 - Выход изогексанов, селективности и конверсии процесса изомеризации н-гексана на 0,35%Pd/AlZrCaHMM+HM (а); 0,1%Pd/AlZrCaHMM+HM (б)- катализаторов в зависимости от температуры процесса

Анализ продуктов реакции показал, что изомеризация н-гексана на морденитсодержащих палладиевых катализаторах протекает с образованием C₄, C₅, C₆ и C₇- изомеров. Следует отметить, что 0,1%Pd/AlZrCaHMM+HM по количеству образующихся ди- и монозамещенных изогексанов превосходит 0,35% Pd-катализатор. Для изопентанов и изогептанов характерен рост их количества с повышением температуры. Так, содержание изопентанов и изогептанов растет с 0,1 и 3,3% при температуре 250⁰ до 2,8 и 5,8% соответственно при 400⁰С.

Известно, что каталитические свойства бифункциональных катализаторов изомеризации н-алканов варьируются в соответствии с изменением природы и силы кислотных центров, благодаря увеличению доступности активных центров для реагирующих молекул. Количественные данные по распределению кислотных центров в зависимости от температуры десорбции аммиака представлены в таблице 4.

Из таблицы 4 видно, что в случае бесцеолитных катализаторов с уменьшением количества палладия от 0,35 до 0,1% наблюдается уменьшение относительного общего количества кислых центров с 249,3 до 220,3%. Однако, содержание средних и сильных кислотных центров на этих катализаторах растет с уменьшением количества палладия, в то время как количество слабых кислотных центров уменьшается. Такое распределение кислотных центров должно способствовать росту изомеризирующей активности Pd-катализаторов, что и наблюдалось нами экспериментально. Эти результаты согласуются с данными, полученными ранее при изучении изомеризирующей активности Pd/морденит- катализаторов в реакции изомеризации н-пентана при варьировании содержания Pd [18]. Было обнаружено увеличение количества изомерных продуктов с уменьшением содержания палладия в катализаторе, что объясняется проявлением активности Н-формы морденита в изомеризации н-алканов, а рост концентрации палладия, который располагается в узких, непересекающихся каналах морденита создает дополнительные препятствия для проникновения молекул углеводородов и это приводит к снижению активности катализаторов. Значительный рост изомеризирующей активности при уменьшении количества палладия наблюдался также на Pd-катализаторе, нанесенном на сульфатированный ZrO₂ [19-20].

Таблица 4 - Кислотные свойства бescеолитных и морденитсодержащих 0,1 и 0,35% Pd/Al:Zr CaHMM- катализаторов

Образец	Содержание к.ц	Кислотные центры			
		Слабые <200°C	Средние 200-300°C	Сильные > 300°C	Общая кислотность
0,1%Pd/Al:Zr CaHMM	%	45,04	42,52	12,44	100
	Мкмоль NH ₃ /г	99,23	93,67	27,41	220,31
0,1%Pd/Al:Zr CaHMM +HM	%	41,94	44,61	13,45	100
	Мкмоль NH ₃ /г	88,49	94,13	28,38	211,00
0,35%Pd/Al:Zr CaHMM	%	47,80	40,24	11,96	100
	Мкмоль NH ₃ /г	119,17	100,31	29,82	249,3
0,35%Pd/Al:Zr CaHMM +HM	%	44,51	42,55	12,94	100
	Мкмоль NH ₃ /г	102,38	97,87	29,76	230,01
Al:ZrCaHMM +HM	%	31,17	46,00	22,83	100
	Мкмоль NH ₃ /г	60	88,54	43,94	192,48

Аналогичное перераспределение кислотных центров по силе наблюдается при модифицировании катализаторов морденитом: при небольшом снижении суммарного количества кислотных центров различной силы при введении морденита уменьшается количество слабых к. ц., а содержание средних и сильных возрастает (таблица 4).

Выводы. На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что снижение количества палладия до 0,1% и модифицирование Pd-катализаторов морденитом приводят к усилению изомеризующих свойств с образованием значительных количеств моно- и дизамещенных изогексанов, что обусловлено ростом количества средних и сильных к. ц.

С учетом полученных в этой статье данных о высокой изомеризующей активности низкопроцентных Pd- катализаторов и их более низкой стоимости по сравнению с платиной, представляется перспективным

практическое использование палладиевых катализаторов в этом процессе.

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] Иванова А.А., Гильмутдинов А.Т. Исследование низко- и среднетемпературной изомеризации пентангексановой фракции //Нефтегазовое дело -2013. -№1. -С.341-348.
- [2] 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.
- [3] Тураносов А.В., Гоев М.М. Коронатов Н.Н., Богданчик Н.Л. и др. Применение процесса изомеризации «Изомалк-2» на установке Л-35-11/300 //Нефтепереработка и нефтехимия -2011. -№5. -С.14-16.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] Скорникова С.А., Киселева Т.П., Целютина М.И. и др. Изомеризация н-гексана на платиносодержащих цеолитных катализаторах //Вестник Иркутского государственного технического университета -2010. -№4. -С.147-151.
- [7] Тагиров Д.Б., Иманова Р.В., Стариков Р.В. и др. Конверсия н-бутана в изопарафины на модифицированных морденит-циркониевых катализаторах //Нефтехимия -2008. -№1. -С.29-32.
- [8] Смоликов М.Д., Шкуренок В.А., Яблокова С.С. Изомеризация н-гептана на катализаторах Pt/MOR/Al₂O₃ //Катализ в нефтеперерабатывающей промышленности -2014. -№2. -С.51-58.
- [9] Issaadi R., Garin F., Chitour Ch.E., Maire G. Applied Catal. 2001, Vol.207. P.323-332.
- [10] Закарина Н.А., Акулова Г.В., Малимбаева М.М. Pt- и Pd-катализаторы на Al Zr-монтмориллоните в реакции изомеризации н-гексана //«Современные проблемы химической физики», посвященная 50-летию Института химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН Республики Армения, г. Ереван, 9-12 октября 2012г. - С. 146-147.
- [11] Zakarina N. A., Volkova L. D., Akurpekova A. K., Komashko L. V. Isomerization of -hexane on platinum, palladium, and nickel catalysts deposited on columnar montmorillonite // Petroleum Chemistry. - 2008. Vol. 48. - №3, P. 187-193.

- [12] Акурпекова А.К., Волкова Л.Д., Закарина Н.А. Изомеризация н-гексана на Pt-, Pd- и Ni-катализаторах на пилларированном биметаллическом алюминий-титановом монтмориллоните //Известия НАН РК. серия химическая. – 2007. - №5. - С.51–55.
- [13] Закарина Н.А., Акурпекова А.К., Волкова Л.Д., Григорьева В.П., Шаповалов А.А. Изомеризация н-гексана на Pd-содержащем столбчатом алюминиевом монтмориллоните. Известия НАН РК, Серия химическая. 2005. №5. С.3-7.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] Харламов В.В. Гидрирование и изомеризация углеводородов на цеолитных катализаторах //Нефтехимия -1998, Т. 38, 6. С. 439-457.
- [19] 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.
- [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] Ivanova A.A., Gil'mutdinov A.T. *Neftegazovoe delo*, **2013**, 1, 341-348 (in Russ.).
- [2] Lapidus A.L., Mentyukov D.A., Dergachev A.A. i dr. *Neftepererabotka i neftekhimiya*, **2013**, 7, 9-12 (in Russ.).
- [3] Turanov A.V., Goev M.M., Koronotov N.N., Bogdanchik N.L. i dr. *Neftepererabotka i neftekhimiya*, **2011**, 5, 14-16 (in Russ.).
- [4] Smirnov V.K., Talisman E.L., Kapustin V.M., Babaeva I.A. i dr. *Neftepererabotka i neftekhimiya* **2005**, 2, 14-17 (in Russ.).
- [5] Travkina O.S., Kuvatova R.Z., Pavlova I.N., i dr. *Neftekhimiya*, **2015**, 5, 826-837 (in Russ.).
- [6] Skornikova S.A., Kiseleva T.P., Celyutina M.I. i dr. *Vestnik irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, 2010, 4, 147-151 (in Russ.).
- [7] Tagiev D.B., Imanova R.V., Starikov R.V. i dr. *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] Zakarina N.A., Akulova G.V., Malimbaeva M.M. *Sovremennye problemy himicheskoy fiziki», posvyashchennaya 50-letiyu Instituta himicheskoy fiziki im. A.B. Nalbandyana*, 9-12 oktyabrya, **2012**, 146-147 (in Russ.).
- [11] Zakarina N. A., Volkova L. D., Akurpekova A. K., Komashko L. V. *Petroleum Chemistry*. **2008**, 48, 3, 187-193.
- [12] Akurpekova A.K., Volkova L.D., Zakarina N.A. *Izvestiya NAN RK. seriya himicheskaya* **2007**, 5, 51–55 (in Russ.).
- [13] Zakarina N.A., Akurpekova A.K., Volkova L.D., Grigor'eva V.P., SHapovalov A.A. *Izvestiya NAN RK, Seriya himicheskaya*, **2005**, 5, 3-7 (in Russ.).
- [14] Gil A., Massinon., Grange P. *Microporous Materials* **1995**, 4, 5, 369-378.
- [15] Malimbaeva M.M., Zakarina N.A., Akulova G.V. *Izvestiya NAN RK. Ser.him.* **2007**, 3. 27-31 (in Russ.).
- [16] Issaadi R., Garin F., Chitour Ch.E., Maire G. *Applied Catal*, **2001**, 207, 323-332.
- [17] Zakarina N.A., Volkova L.D., Akurpekova A.K., Komashko L.V., YAskevich V.I. *Neftepererabotka i neftekhimiya*, **2015**, 3, 21- 23 (in Russ.).
- [18] Harlamov V.V. *Neftekhimiya* **1998**, 38, 6, 439-457 (in Russ.).
- [19] Kazakov M.O., Lavrenov A.V., Bel'skaya O.B., Finevich V.P. *Konferenciya molodyh uchenykh po neftekhimii k 100-letiyu so dnya rozhdeniya prof. A.F Plateh*. 3-6 oktyabrya, **2006**, Zvenigorod, 51 (in Russ.).
- [20] Bikmetova L.I., Kazancev K.V., Zatolokina E.V. *Issledovanie Himiya v interesah ustojchivogo razvitiya*, **2013**, 1, 47-53 (in Russ.).

Н.А. Закарина¹, А.К. Ақурпекова¹, Л.С. Джумабаева², Д.А. Жумадуллаев¹

¹Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты, Алматы қ., Қазақстан;

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

Al-Zr-ПИЛЛАРИРЛЕНГЕН МОНТМОРИЛЛОНИТКЕ ҚОНДЫРЫЛҒАН Pd-КАТАЛИЗАТОРЛАРДАҒЫ Н-ГЕКСАН ИЗОМЕРИЗАЦИЯСЫ

Аннотация. Қ-гександы изомерлеу процесінде Pd/AlZrCaНММ-катализаторлары сынақтан өткізілді. 0,35% және 0,1% палладийлі катализаторларда палладий құрамының азаюымен қ-гексан конверсиясы аз ғана төмендейтіні көрсетілді. Екі катализаторда да температураның жоғарылауымен қ-гексан конверсиясы мен изомерлер шығымы артады және 350⁰С температурада тұрақты мәнге жетеді. Өртүрлі құрамды палладийлі катализаторларда C₆₊ изомерлер селективтілігі 250⁰С кезінде 96,7-ден - 95,0% дейін, 400⁰С кезінде 91,2-ден - 91,4% дейін төмендейді. Гидрокрекинг өнімдерінің мөлшері екі катализаторда да 0,4%-дан аспайды, тіпті 400⁰С кезінде де. Морденит енгізгенде 0,1%Pd-катализаторында 250 және 300⁰С кездерінде н-гексан конверсиясы 2,3- 1,5 есе өседі. Температураны көтергендегі қ-гексан конверсиясының артуы морденит енгізілген 0,35%Pd-катализаторда айтарлықтай төмен.

Диметилбутандар мен C₆₊изомерлерінің қосынды мәні (47,4%) бойынша төменпайызды катализатор 0,35% Pd-катализаторынан(44,3%) асып түседі. Палладий мөлшерін 0,1% дейін төмендету және Pd-катализаторларын морденитпен түрлендіру аммиактың термодесорбциясы әдісі арқылы анықталған орташа және күшті қышқылды орталықтар санының өсуінен моно- және қос орынбасарлы изогександардың пайда болуымен изомерлеуші қасиеттерінің артуына әкеледі.

Түйін сөздер: изомеризация, қ-гексан, бағаналы монтмориллонит, катализатор, палладий, алюминий, цирконий, қышқылды орталықтар.

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;

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

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