

ISSN 2518-1467 (Online),
ISSN 1991-3494 (Print)

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Х А Б А Р Ш Ы С Ы

ВЕСТНИК

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

THE BULLETIN

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

1944 ЖЫЛДАН ШЫҒА БАСТАҒАН
ИЗДАЕТСЯ С 1944 ГОДА
PUBLISHED SINCE 1944

3

АЛМАТЫ
АЛМАТЫ
ALMATY

2018

МАҰ
МАЙ
МАМЫР

NAS RK is pleased to announce that Bulletin of NAS RK scientific journal has been accepted for indexing in the Emerging Sources Citation Index, a new edition of Web of Science. Content in this index is under consideration by Clarivate Analytics to be accepted in the Science Citation Index Expanded, the Social Sciences Citation Index, and the Arts & Humanities Citation Index. The quality and depth of content Web of Science offers to researchers, authors, publishers, and institutions sets it apart from other research databases. The inclusion of Bulletin of NAS RK in the Emerging Sources Citation Index demonstrates our dedication to providing the most relevant and influential multidiscipline content to our community.

Қазақстан Республикасы Ұлттық ғылым академиясы "ҚР ҰҒА Хабаршысы" ғылыми журналының Web of Science-тің жаңаланған нұсқасы Emerging Sources Citation Index-те индекстелуге қабылданғанын хабарлайды. Бұл индекстелу барысында Clarivate Analytics компаниясы журналды одан әрі the Science Citation Index Expanded, the Social Sciences Citation Index және the Arts & Humanities Citation Index-ке қабылдау мәселесін қарастыруда. Web of Science зерттеушілер, авторлар, баспашылар мен мекемелерге контент тереңдігі мен сапасын ұсынады. ҚР ҰҒА Хабаршысының Emerging Sources Citation Index-ке енуі біздің қоғамдастық үшін ең өзекті және беделді мультидисциплинарлы контентке адалдығымызды білдіреді.

НАН РК сообщает, что научный журнал «Вестник НАН РК» был принят для индексирования в Emerging Sources Citation Index, обновленной версии Web of Science. Содержание в этом индексировании находится в стадии рассмотрения компанией Clarivate Analytics для дальнейшего принятия журнала в the Science Citation Index Expanded, the Social Sciences Citation Index и the Arts & Humanities Citation Index. Web of Science предлагает качество и глубину контента для исследователей, авторов, издателей и учреждений. Включение Вестника НАН РК в Emerging Sources Citation Index демонстрирует нашу приверженность к наиболее актуальному и влиятельному мультидисциплинарному контенту для нашего сообщества.

Б а с р е д а к т о р ы

х. ғ. д., проф., ҚР ҰҒА академигі

М. Ж. Жұрынов

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:

Абиев Р.Ш. проф. (Ресей)
Абишев М.Е. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Аврамов К.В. проф. (Украина)
Аппель Юрген проф. (Германия)
Баймуқанов Д.А. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Байпақов К.М. проф., академик (Қазақстан)
Байтулин И.О. проф., академик (Қазақстан)
Банас Иозеф проф. (Польша)
Берсимбаев Р.И. проф., академик (Қазақстан)
Велихов Е.П. проф., РҒА академигі (Ресей)
Гашимзаде Ф. проф., академик (Әзірбайжан)
Гончарук В.В. проф., академик (Украина)
Давлетов А.Е. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Джрбашян Р.Т. проф., академик (Армения)
Қалимолдаев М.Н. проф., академик (Қазақстан), бас ред. орынбасары
Лаверов Н.П. проф., академик РАН (Россия)
Лупашку Ф. проф., корр.-мүшесі (Молдова)
Мохд Хасан Селамат проф. (Малайзия)
Мырхалықов Ж.У. проф., академик (Қазақстан)
Новак Изабелла проф. (Польша)
Огарь Н.П. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Полещук О.Х. проф. (Ресей)
Поняев А.И. проф. (Ресей)
Сагиян А.С. проф., академик (Армения)
Сатубалдин С.С. проф., академик (Қазақстан)
Таткеева Г.Г. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Умбетаев И. проф., академик (Қазақстан)
Хрипунов Г.С. проф. (Украина)
Юлдашбаев Ю.А. проф., РҒА корр.-мүшесі (Ресей)
Якубова М.М. проф., академик (Тәжікстан)

«Қазақстан Республикасы Ұлттық ғылым академиясының Хабаршысы».

ISSN 2518-1467 (Online),

ISSN 1991-3494 (Print)

Меншіктенуші: «Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы»РҚБ (Алматы қ.)

Қазақстан республикасының Мәдениет пен ақпарат министрлігінің Ақпарат және мұрағат комитетінде
01.06.2006 ж. берілген №5551-Ж мерзімдік басылым тіркеуіне қойылу туралы куәлік

Мерзімділігі: жылына 6 рет.

Тиражы: 2000 дана.

Редакцияның мекенжайы: 050010, Алматы қ., Шевченко көш., 28, 219 бөл., 220, тел.: 272-13-19, 272-13-18,
www: nauka-nanrk.kz, bulletin-science.kz

© Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы, 2018

Типографияның мекенжайы: «Аруна» ЖК, Алматы қ., Муратбаева көш., 75.

Г л а в н ы й р е д а к т о р
д. х. н., проф. академик НАН РК
М. Ж. Журинов

Р е д а к ц и о н н а я к о л л е г и я:

Абиев Р.Ш. проф. (Россия)
Абишев М.Е. проф., член-корр. (Казахстан)
Аврамов К.В. проф. (Украина)
Апель Юрген проф. (Германия)
Баймуканов Д.А. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Байпаков К.М. проф., академик (Казахстан)
Байтулин И.О. проф., академик (Казахстан)
Банас Иозеф проф. (Польша)
Берсимбаев Р.И. проф., академик (Казахстан)
Велихов Е.П. проф., академик РАН (Россия)
Гашимзаде Ф. проф., академик (Азербайджан)
Гончарук В.В. проф., академик (Украина)
Давлетов А.Е. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Джрбашян Р.Т. проф., академик (Армения)
Калимолдаев М.Н. академик (Казахстан), зам. гл. ред.
Лаверов Н.П. проф., академик РАН (Россия)
Лупашку Ф. проф., чл.-корр. (Молдова)
Моход Хасан Селамат проф. (Малайзия)
Мырхалыков Ж.У. проф., академик (Казахстан)
Новак Изабелла проф. (Польша)
Огарь Н.П. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Полещук О.Х. проф. (Россия)
Поняев А.И. проф. (Россия)
Сагьян А.С. проф., академик (Армения)
Сатубалдин С.С. проф., академик (Казахстан)
Таткеева Г.Г. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Умбетаев И. проф., академик (Казахстан)
Хрипунов Г.С. проф. (Украина)
Юлдашбаев Ю.А. проф., член-корр. РАН (Россия)
Якубова М.М. проф., академик (Таджикистан)

«Вестник Национальной академии наук Республики Казахстан».

ISSN 2518-1467 (Online),

ISSN 1991-3494 (Print)

Собственник: РОО «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы)

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №5551-Ж, выданное 01.06.2006 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 2000 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 219, 220, тел. 272-13-19, 272-13-18.

www: nauka-nanrk.kz, bulletin-science.kz

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2018

Адрес типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, ул. Муратбаева, 75

E d i t o r i n c h i e f

doctor of chemistry, professor, academician of NAS RK

M. Zh. Zhurinov

E d i t o r i a l b o a r d:

Abiyev R.Sh. prof. (Russia)
Abishev M.Ye. prof., corr. member. (Kazakhstan)
Avramov K.V. prof. (Ukraine)
Appel Jurgen, prof. (Germany)
Baimukanov D.A. prof., corr. member. (Kazakhstan)
Baipakov K.M. prof., academician (Kazakhstan)
Baitullin I.O. prof., academician (Kazakhstan)
Joseph Banas, prof. (Poland)
Bersimbayev R.I. prof., academician (Kazakhstan)
Velikhov Ye.P. prof., academician of RAS (Russia)
Gashimzade F. prof., academician (Azerbaijan)
Goncharuk V.V. prof., academician (Ukraine)
Davletov A.Ye. prof., corr. member. (Kazakhstan)
Dzhrbashian R.T. prof., academician (Armenia)
Kalimoldayev M.N. prof., academician (Kazakhstan), deputy editor in chief
Laverov N.P. prof., academician of RAS (Russia)
Lupashku F. prof., corr. member. (Moldova)
Mohd Hassan Selamat, prof. (Malaysia)
Myrkhalykov Zh.U. prof., academician (Kazakhstan)
Nowak Isabella, prof. (Poland)
Ogar N.P. prof., corr. member. (Kazakhstan)
Poleshchuk O.Kh. prof. (Russia)
Ponyaev A.I. prof. (Russia)
Sagiyani A.S. prof., academician (Armenia)
Satubaldin S.S. prof., academician (Kazakhstan)
Tatkeyeva G.G. prof., corr. member. (Kazakhstan)
Umbetayev I. prof., academician (Kazakhstan)
Khripunov G.S. prof. (Ukraine)
Yuldashbayev Y.A., prof. corresponding member of RAS (Russia)
Yakubova M.M. prof., academician (Tadjikistan)

Bulletin of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

ISSN 2518-1467 (Online),

ISSN 1991-3494 (Print)

Owner: RPA "National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan" (Almaty)

The certificate of registration of a periodic printed publication in the Committee of Information and Archives of the Ministry of Culture and Information of the Republic of Kazakhstan N 5551-Ж, issued 01.06.2006

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 2000 copies

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, 220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19, 272-13-18,

<http://nauka-nanrk.kz/>, <http://bulletin-science.kz>

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2018

Address of printing house: ST "Aruna", 75, Muratbayev str, Almaty

L. S. Djumabaeva², N. A. Zakarina¹, G. J. Eligbaeva²

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

²Kazakh National Technical University named after K. I. Satpaev, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: djumabaevs@mail.ru nelly_zakarina@rambler.ru gulzhakh@yandex.ru
n.zakarina@ifce.kz

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

Abstract. Pd/CaHMM catalysts have got and tested in the isomerization reaction of n-hexane. According to the results, in the palladium content decreased from 0.35% to 0.1% leads to a decrease in activity, but the selectivity of C₄₊ remains stable and high enough 99.6-100%. The maximum conversion of n-hexane by 0.35% Pd-catalyst is 45.1% at a temperature of 400°C, and 0.1% Pd-catalyst is 32.4% at the same temperature. One of the most important isomerization products is dimethyl butane; the maximum yield of 0.35% Pd contact is 21.3% at 350°C. At a 0.1% Pd catalyst, the yield of dimethyl butane decreases and is 16.5% at 400°C. The introduction of mordenite significantly increases the activity and selectivity even on a low-percentage catalyst. At 0.35% Pd/CaHMM + HM catalyst, the conversion of n-hexane increases to 54.1% at 400°C, and the yield of 2,2-dimethylbutane is 25.8%. On a 0.1% Pd + HM catalyst, the conversion of n-hexane is 54.3%, and the maximum yield of dimethylbutane is 26.0% at 400°C, which is slightly higher compared to 25.8% for 0.35% Pd.

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

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

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

УДК 665.656.2;622.361.16

Л. С. Джумабаева², Н. А. Закарина¹, Г. Ж. Елигбаева²

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

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

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

Аннотация. Были получены и испытаны Pd/CaHMM-катализаторы в реакции изомеризации n-гексана. По полученным результатам было отмечено, что снижение содержания палладия с 0,35% до 0,1% приводит к снижению активности, но селективность по C₄₊ остается стабильной и достаточно высокой 99,6-100%. Максимальная конверсия n-гексана на 0,35% Pd-катализаторе составляет 45,1% при температуре 400°C, а на 0,1% Pd-катализаторе составляет 32,4% при этой же температуре. Одним из важнейших продуктов изомеризации является диметилбутан, максимальный выход на 0,35% Pd-контакте составляет 21,3% при 350°C. На 0,1% Pd-катализаторе выход диметилбутана снижается и составляет 16,5% при 400°C. Введение морденита заметно повышает активность и селективность даже на низкопроцентном катализаторе. На 0,35%Pd/CaHMM+ HM-катализаторе, конверсия n- гексана растет до 54,1% при 400°C, а выход 2,2-диметилбутана составляет

25,8%. На 0,1%Pd+НМ-катализаторе конверсия n-гексана составляет 54,3%, а максимальный выход диметилбутана 26,0% при 400⁰, что незначительно выше по сравнению с 25,8% на 0,35% Pd.

Максимальный выход изогексанов на бесцеолитных 0,35 и 0,1% Pd-катализаторах составляет 37,8 и 27,8% соответственно. На морденит, содержащем 0,35%Pd/СаНММ+НМ-катализаторе выход С₆-изомеров достигает 46,4%, на низкопроцентном 0,1%Pd+НМ катализаторе 45,8%.

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

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

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

Известно, что кислотная обработка глинистых минералов приводит к резкому увеличению их каталитической и адсорбционной способности [6-9]. Результаты исследования образцов методом низкотемпературной адсорбции азота показали рост удельной поверхности и незначительное увеличение диаметра пор. По данным исследования методом рентгеновской дифракции кристаллическая структура образцов, активированных растворами минеральных кислот низкой и средней концентрации, сохраняется, а результаты химического анализа природных глин после кислотной активации показали полное вымывание ионов натрия из структуры образцов и растворение значительной части октаэдрических катионов магния, железа и алюминия, за счет чего содержание SiO₂ в образцах увеличивается [10, 11]. В случае ММ кислотная обработка часто вызывает также довольно сильное уменьшение первых базальных рефлексов [12].

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

Цель настоящей работы состояла в изучении текстурных, кислотных свойств Pd-катализаторов, нанесенных на активированный монтмориллонит в Са-форме, испытание полученных катализаторов в реакции изомеризации n-гексана, в зависимости от содержания активного металла из PdCl₂ и введения морденита.

Экспериментальная часть

В работе была использована тщательно измельченная монтмориллонитовая глина Таганского месторождения без выделения мономинеральной фракции монтмориллонита. Н-форму Таганского монтмориллонита получали обработкой раствором H₂SO₄ с последующим отмыванием от ионов SO₄²⁻. Активированную глину формовали, сушили в тонком слое сначала при комнатной температуре, затем при 150⁰С и далее подвергали прокаливанию при 500⁰С [19, 20]. Подготовленную Н-форму ММ использовали как носитель для Pd-катализаторов.

Катализаторы готовили методом пропитки носителя водными растворами PdCl₂ с последующим высушиванием, прокаливанием и восстановлением оксидов до металлического состояния. Содержание металла в образцах составило 0,1 и 0,35 мас. %.

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

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

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

Результаты и их обсуждение

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

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

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

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

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

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

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

С₇ - 2,2 ДМП – 2,2-Диметилпентан; 2,4 ДМП – 2,4-Диметилпентан; 2,2,3ТМБ – 2,2,3-Триметилбутан; 3,3ДМП – 3,3-Диметилпентан; 2МГ - 2-Метилгексан; 3МГ – 3-Метилгексан; 3ЭП – 3-Этилпентан.

Испытания 0,35% и 0,1% палладиевых катализаторов показали, что с уменьшением содержания палладия снижается активность, а селективность по изомерам практически не меняется. Как видно, из таблицы 2, конверсия н- гексана растет с повышением температуры и достигает 45,1% на 0,35% Pd-катализаторе, а на 0,1% Pd-катализаторе составляет 32,4% при 400⁰С. Селективность по С₄₊ изомерам при 400⁰С сохраняется очень высокой 99,6-99,7%. Максимальный выход диме-

тилбутана наблюдается при 350⁰С на 0,35% Pd-контакте и составляет 21,3 %. При уменьшении содержания палладия до 0,1% выход C₆-дизамещенных изомеров снижается и составляет 16,5% при 400⁰С. Выход продуктов гидрокрекинга не превышает 0,18%. На 0,35% Pd-катализаторе при 350⁰С содержание C₆-изомеров составляет 37,8%, при уменьшении содержания палладия до 0,1% выход изогексанов составляет 27,8% при 400⁰С.

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

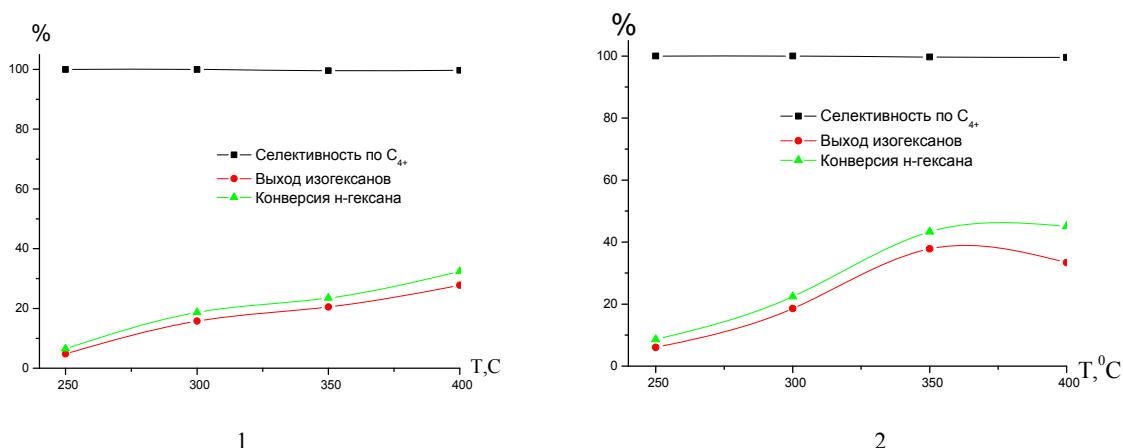


Рисунок 1 – Выход изогексанов, селективности и конверсии процесса изомеризации н-гексана на 0,1%Pd/CaHMM (1); 0,35%Pd/CaHMM (2)- катализаторов в зависимости от температуры процесса

Проведённые испытания 0,35% и 0,1% палладиевых катализаторов показали, что их активность незначительно снижается с уменьшением концентрации палладия. Конверсия н-гексана и выход изомеров растут с повышением температуры на обоих катализаторах и при температуре 350⁰С достигают постоянных значений на 0,35% и при 400⁰С на 0,1% Pd.

Наличие C₇-изомеров в продуктах реакции свидетельствует, вероятно, о побочных процессах при изомеризации н-гексана.

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

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

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

Как видно из таблицы 2, при активировании глины удельная поверхность образца растет от 89,2 до 99,2 м²/г. При добавлении палладия растет удельная поверхность и общий объем пор, уменьшение содержания Pd до 0,1% на Pd/CaHMM приводит к увеличению удельной поверхности образца от 107,8 до 127,6 м²/г. Общий объем пор растет от 0,095 до 0,117 см³/г.

Меняющуюся пористую структуру наглядно иллюстрирует, рисунок 2.

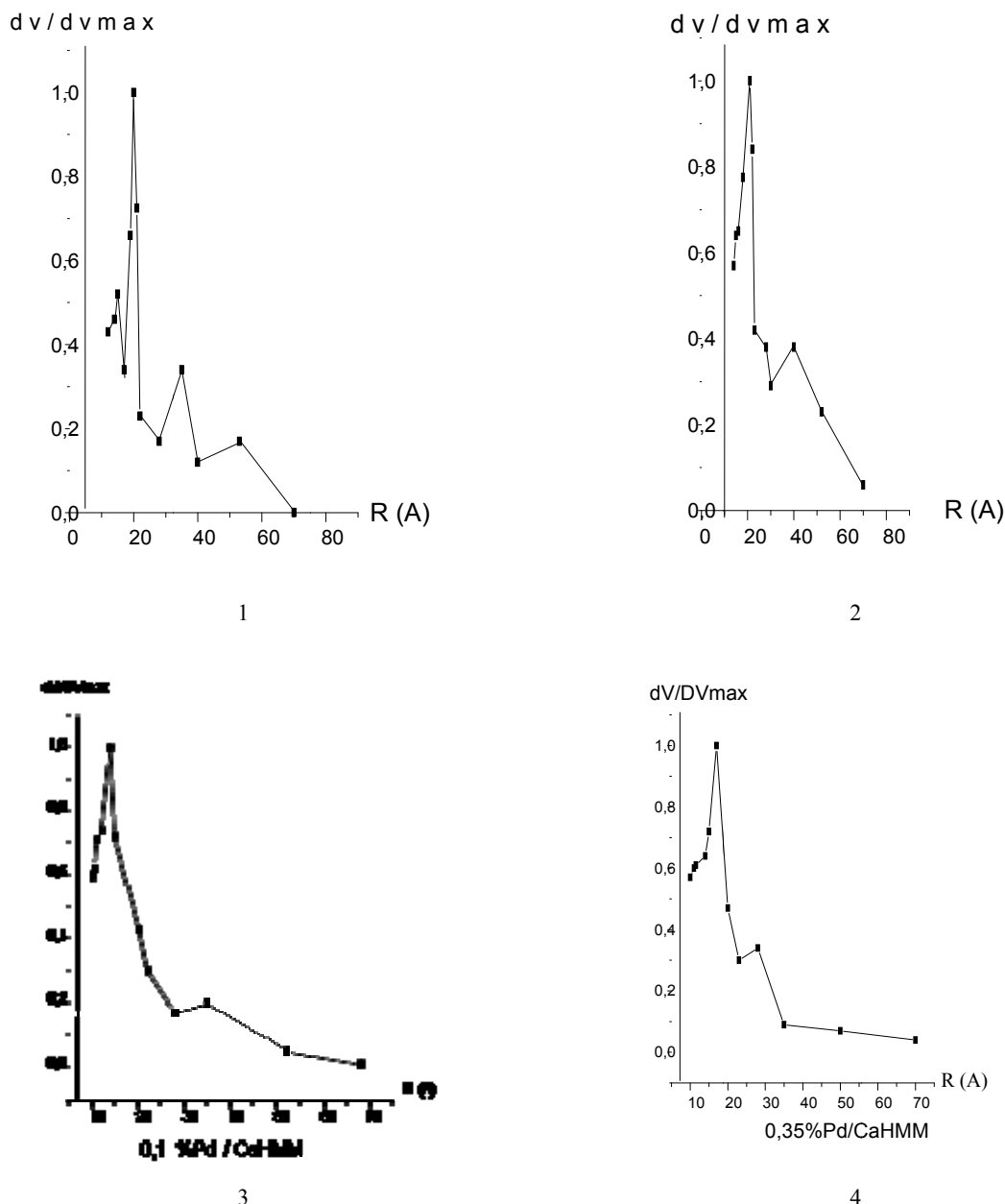


Рисунок 2 – Кривые распределения пор по их эффективным радиусам в Pd/CaHMM – композитном катализаторе в зависимости от содержания металла CaHMM (1).
Обозначения кривых: CaMM (1); CaHMM (2); 0,1% Pd/CaHMM (3); 0,35% Pd/CaHMM (4)

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

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

Введение морденита в состав Pd/CaHMM значительно повышает его изомеризирующую активность и селективность по изомерам. На 0,35%Pd/CaHMM+HM-катализаторе максимальный выход изогексанов, наблюдается при 400⁰С, который достигает 46,4%, при этом выход 2,2-диметилбутана составляет 25,8%. Конверсия н-гексана растет до 54,1% с селективностью по C₄₊ 99,8%. Для сравнения максимальный выход изогексанов на бесцеолитных 0,35 и 0,1% Pd-катализаторах значительно ниже и составляет 37,8 и 27,8% соответственно (таблица 2). На 0,1%Pd+HM -катализаторе максимальный выход диметилбутана из н-гексана равен 26,0% при 400⁰ С по сравнению с

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

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

C₇ -2,2 ДМП – 2,2-Диметилпентан; 2,4 ДМП – 2,4-Диметилпентан; 2,2,3ТМБ – 2,2,3-Триметилбутан; 3,3ДМП – 3,3-Диметилпентан; 2МГ - 2-Метилгексан; 3МГ – 3-Метилгексан; 3ЭП – 3-Этилпентан.

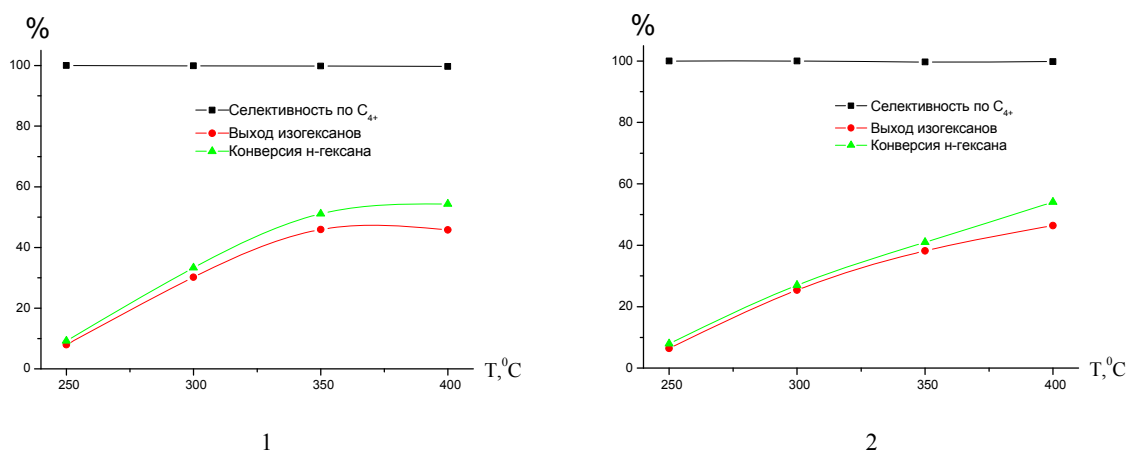


Рисунок 3 – Выход изогексанов, селективности и конверсии процесса изомеризации н-гексана на 0,1% Pd/CaНММ+НМ (1); 0,35%Pd/CaНММ+НМ (2)- катализаторов в зависимости от температуры процесса

25,8% на 0,35%Pd. По суммарному содержанию C₆-изомеров (45,8%) 0,1% Pd-катализатор лишь незначительно уступает 0,35%Pd (46,4%). Найдено, что в исследованном интервале температур селективность по C₄₊ изомерам для всех катализаторов сохраняется достаточно высокой 99,7–100%. При этом выход продуктов гидрокрекинга не превышает 0,1 % на 0,35%Pd/CaНММ+НМ при 400⁰С.

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

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

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

Как видно из таблицы 5, добавление морденита в палладиевые катализаторы, нанесенные на CaНММ+НМ приводит к значительному повышению удельной поверхности для 0,35%Pd с 107,8 (таблица 3) до 129,4 м²/г (таблица 5), при этом эффективный объем пор увеличивается с 0,095 до 0,101 мл/г. В случае 0,1% Pd модифицирование морденитом приводит к еще более значитель-

ному росту удельной поверхности: с 127,6 до 159,2 м²/г, а эффективного объема пор с 0,117 до 0,125 см³/г. Рост удельной поверхности и объема пор сопровождается небольшим изменением распределения пор по размерам, причем количество микропор несколько выше (52,0-51,9%), чем мезопор (48,1-48,0%) независимо от содержания палладия.

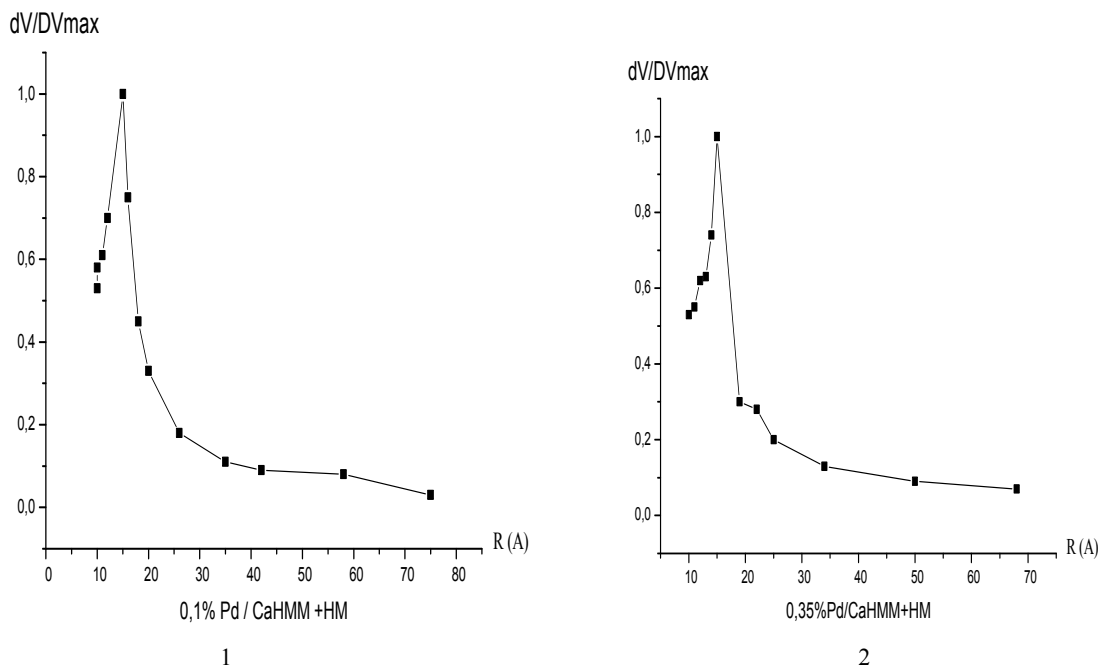


Рисунок 4 – Кривые распределения пор по их эффективным радиусам на Pd/CaHMM+HM-композитном катализаторе в зависимости от содержания металла. Обозначения кривых: 0,1% Pd/CaHMM+HM (1); 0,35% Pd/CaHMM+HM (2)

Таким образом, введение в катализатор морденита приводит к изменению текстурных характеристик Pd-катализаторов. Существенный рост изомеризирующей активности и выхода, C₆- и C₇-изомеров при изомеризации н-гексана обусловлено вероятно увеличением удельной поверхности и числа мезопор при модифицировании морденитом. Так, на 0,1%Pd/CaHMM+HM число мезопор растет с 42,8% до 48,0%. На этом катализаторе наблюдается максимальная конверсия н-гексана, равная 54,3% при 400⁰C. Наблюдается корреляция изомеризирующей активности и количества, образующихся на Pd-катализаторах диметилбутанов, с количеством мезопор.

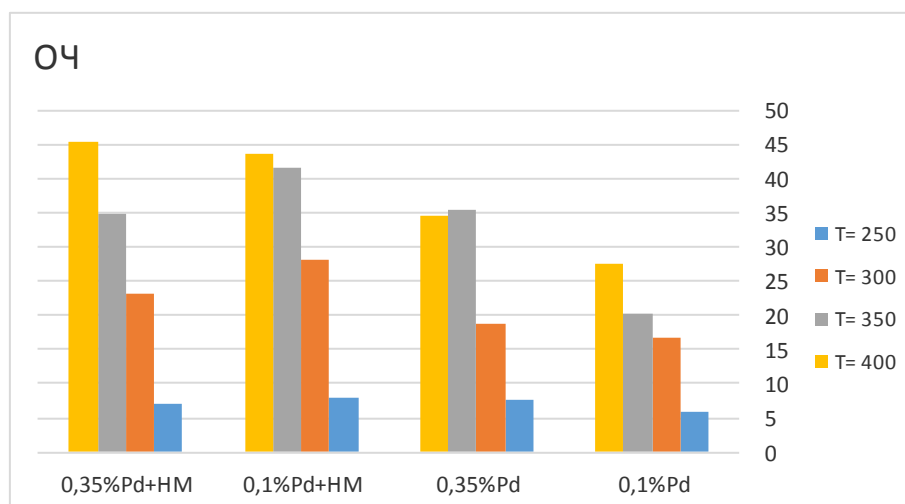


Рисунок 5 – Температурная зависимость прироста октанового числа продуктов изомеризации н-гексана на изученных 0,35%PdCaHMM и Pd/CaHMM + HM катализаторах расчетным методом

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

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

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

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

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

ЛИТЕРАТУРА

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

Л. С. Джумабаева², Н. А. Закарина¹, Г. Ж. Елигбаева²

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

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

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

Аннотация. Pd/CaНММ катализаторлары алынып және н-гександы изомерлеу реакциясында сыналған болатын. Алынған нәтижелер бойынша анықталғаны: палладийдің мөлшерін 0,35%-дан 0,1%-ға азайту белсенділіктің төмендеуіне әкеледі, алайда C₄₊ бойынша тұрақты және барынша жоғары болып қалады - 99,6-100%. Н-гексанның 0,35% Pd-катализаторындағы ең жоғары конверсиясы 400⁰С температура жағдайында 45,1%, ал 0,1% Pd-катализаторында тура сол температура жағдайында 32,4% құрайды. Измерлеудің аса маңызды өнімдерінің бірі диметилбутан болып табылады, 0,35% Pd-жанасудағы ең көп шығуы 350⁰С жағдайында 21,3% құрайды. 0,1% Pd-катализаторында диметилбутанның шығуы азайып және 400⁰С жағдайында 16,5% құрайды. Морденитті қосу тіпті төмен пайызды катализатордың өзінде белсенділік пен селективтілікті едәуір арттырады. 0,35%Pd/CaНММ+НМ-катализаторында н-гексанның конверсиясы 400⁰С жағдайында 54,1%-ға артады, ал 2,2-диметилбутанның шығуы 25,8% құрайды. 0,1%Pd+НМ-катализаторда н-гексанның конверсиясы 54,3%-ды, ал диметилбутанның ең көп шығуы 400⁰ жағдайында 26,0% құрайды, бұл 0,35% Pd катализаторындағы 25,8% мөлшерімен салыстырғанда аздап жоғары.

Изогександардың цеолитсіз 0,35 және 0,1% Pd-катализаторларда ең көп мөлшерде шығуы соған сәйкес 37,8 және 27,8% құрайды. Құрамында мордениті бар 0,35%Pd/CaНММ+НМ-катализаторда C₆-изомерлердің шығу мөлшері 46,4%, төмен пайызды 0,1%Pd+НМ катализаторда 45,8% құрайды.

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

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

Сведения об авторах:

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

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

Елигбаева Г. Ж. – д.х.н., проф., КазНИТУ им. К.И. Сәтбаева, Алматы, G.Yeligbayeva

<gulzhakh@yandex.ru>

Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct (http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайте:

www.nauka-nanrk.kz

ISSN 2518-1467 (Online), ISSN 1991-3494 (Print)

<http://www.bulletin-science.kz/index.php/ru/>

Редакторы *М. С. Ахметова, Т. М. Апендиев, Д. С. Аленов*
Верстка на компьютере *Д. Н. Калкабековой*

Подписано в печать 08.06.2018.
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
20,4 п.л. Тираж 500. Заказ 3.