

ISSN 2224-5227

2015 • 1

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ
БАЯНДАМАЛАРЫ

ДОКЛАДЫ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

REPORTS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ЖУРНАЛ 1944 ЖЫЛДАН ШЫҒА БАСТАҒАН

ЖУРНАЛ ИЗДАЕТСЯ С 1944 г.

PUBLISHED SINCE 1944



Бас редактор
ҚР ҰҒА академигі **М.Ж. Жұрынов**

Редакция алқасы:

хим.ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Әдекенов С.М.** (бас редактордың орынбасары), эк.ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Әділов Ж.М.**, мед. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Арзықұлов Ж.А.**, техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Бишімбаев У.К.**, а.-ш.ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Есполов Т.И.**, техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Мұтанов Г.М.**, физ.-мат.ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Өтелбаев М.О.**, пед. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Пралиев С.Ж.**, геогр.ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Северский И.В.**; тарих.ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Сыдықов Е.Б.**, физ.-мат.ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Тәкібаев Н.Ж.**, физ.-мат.ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Харин С.Н.**, тарих ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Әбүсейітова М.Х.**, экон. ғ. докторы, проф., ҰҒА корр. мүшесі **Бейсембетов И.К.**, биол. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Жамбакин К.Ж.**, тарих ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Кәрібаев Б.Б.**, мед. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Локшин В.Н.**, геол.-мин. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Өмірсеріков М.Ш.**, физ.-мат. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Рамазанов Т.С.**, физ.-мат. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Садыбеков М.А.**, хим.ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Сатаев М.И.**; а.-ш.ғ. докторы, проф. **Омбаев А.М.**

Редакция кеңесі:

Украинаның ҰҒА академигі **Гончарук В.В.** (Украина), Украинаның ҰҒА академигі **Неклюдов И.М.** (Украина), Беларусь Республикасының ҰҒА академигі **Гордиенко А.И.** (Беларусь), Молдова Республикасының ҰҒА академигі **Дука Г.** (Молдова), Тәжікстан Республикасының ҰҒА академигі **Илолов М.И.** (Тәжікстан), Қырғыз Республикасының ҰҒА академигі **Эркебаев А.Э.** (Қырғызстан), Ресей ҒА корр. мүшесі **Величкин В.И.** (Ресей Федерациясы); хим.ғ. докторы, профессор **Марек Сикорски** (Польша), тех.ғ. докторы, профессор **Потапов В.А.** (Украина), биол.ғ. докторы, профессор **Харун Парлар** (Германия), профессор **Гао Энджун** (КХР), филос. ғ. докторы, профессор **Стефано Перни** (Ұлыбритания), ғ. докторы, профессор **Богуслава Леска** (Польша), философия ғ. докторы, профессор **Полина Прокопович** (Ұлыбритания), профессор **Вуйцик Вольдемар** (Польша), профессор **Нур Изура Удзир** (Малайзия), д.х.н., профессор **Нараев В.Н.** (Ресей Федерациясы)

Главный редактор
академик НАН РК **М.Ж. Журинов**

Редакционная коллегия:

доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **С.М. Адекенов** (заместитель главного редактора), доктор экон. наук, проф., академик НАН РК **Ж.М. Адилов**, доктор мед. наук, проф., академик НАН РК **Ж.А. Арзыкулов**, доктор техн. наук, проф., академик НАН РК **В.К. Бишимбаев**, доктор сельскохозяйств. наук, проф., академик НАН РК **Т.И. Есполов**, доктор техн. наук, проф., академик НАН РК **Г.М. Мутанов**, доктор физ.-мат. наук, проф., академик НАН РК **М.О. Отелбаев**, доктор пед. наук, проф., академик НАН РК **С.Ж. Пралиев**, доктор геогр. наук, проф., академик НАН РК **И.В. Северский**; доктор ист. наук, проф., академик НАН РК **Е.Б. Сыдыков**, доктор физ.-мат. наук, проф., академик НАН РК **Н.Ж. Такибаев**, доктор физ.-мат. наук, проф., академик НАН РК **С.Н. Харин**, доктор ист. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.Х. Абусейтова**, доктор экон. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **И.К. Бейсембетов**, доктор биол. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **К.Ж. Жамбакин**, доктор ист. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Б.Б. Карибаев**, доктор мед. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **В.Н. Локшин**, доктор геол.-мин. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.Ш. Омирсериков**, доктор физ.-мат. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Т.С. Рамазанов**, доктор физ.-мат. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.А. Садыбеков**, доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.И. Сатаев**, доктор сельскохозяйств. наук, проф., **А.М. Омбаев**

Редакционный совет:

академик НАН Украины **Гончарук В.В.** (Украина), академик НАН Украины **И.М. Неклюдов** (Украина), академик НАН Республики Беларусь **А.И.Гордиенко** (Беларусь), академик НАН Республики Молдова **Г. Дука** (Молдова), академик НАН Республики Таджикистан **М.И. Илолов** (Таджикистан), член-корреспондент РАН **Величкин В.И.** (Россия); академик НАН Кыргызской Республики **А.Э. Эркебаев** (Кыргызстан), д.х.н., профессор **Марек Сикорски** (Польша), д.т.н., профессор **В.А. Потапов** (Украина), д.б.н., профессор **Харун Парлар** (Германия), профессор **Гао Энджун** (КНР), доктор философии, профессор **Стефано Перни** (Великобритания), доктор наук, профессор **Богуслава Леска** (Польша), доктор философии, профессор **Полина Прокопович** (Великобритания), профессор **Вуйцик Вольдемар** (Польша), профессор **Нур Изура Удзир** (Малайзия), д.х.н., профессор **В.Н. Нараев** (Россия)

«Доклады Национальной академии наук Республики Казахстан» ISSN 2224-5227

Собственник: Республиканское общественное объединение «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 №5540-Ж, выданное 01.06.2006 г.

Периодичность: 6 раз в год. Тираж: 2000 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г.Алматы, ул.Шевченко, 28, ком.218-220, тел. 272-13-19, 272-13-18

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

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

©Национальная академия наук Республики Казахстан, 2015 г.

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

M.Zh. Zhurinov, academician of NAS RK

Editorial board:

S.M. Adekenov (deputy editor in chief), Doctor of Chemistry, prof., academician of NAS RK; **Zh.M. Adilov**, Doctor of Economics, prof., academician of NAS RK; **Zh.A. Arzykulov**, Doctor of Medicine, prof., academician of NAS RK; **V.K. Bishimbayev**, Doctor of Engineering, prof., academician of NAS RK; **T.I. Yespolov**, Doctor of Agriculture, prof., academician of NAS RK; **G.M. Mutanov**, Doctor of Physics and Mathematics, prof., academician of NAS RK; **M.O. Otelbayev**, Doctor of Physics and Mathematics, prof., academician of NAS RK; **S.Zh. Praliyev**, Doctor of Education, prof., academician of NAS RK; **I.V. Seversky**, Doctor of Geography, prof., academician of NAS RK; **Ye.B. Sydykov**, Doctor of Historical Sciences, prof., academician of NAS RK; **N.Zh. Takibayev**, Doctor of Physics and Mathematics, prof., academician of NAS RK; **S.N. Kharin**, Doctor of Physics and Mathematics, prof., academician of NAS RK; **M.Kh. Abuseitova**, Doctor of Historical Sciences, prof., corr. member of NAS RK; **I.K. Beisembetov**, Doctor of Economics, prof., corr. member of NAS RK; **K.Zh. Zhambakin**, Doctor of Biological Sciences, prof., corr. member of NAS RK; **B.B. Karibayev**, Doctor of Historical Sciences, prof., corr. member of NAS RK; **V.N. Lokshin**, Doctor of Medicine, prof., corr. member of NAS RK; **M.Sh. Omirserikov**, Doctor of Geology and Mineralogy, prof., corr. member of NAS RK; **T.S. Ramazanov**, Doctor of Physics and Mathematics, prof., corr. member of NAS RK; **M.A. Sadybekov**, Doctor of Physics and Mathematics, prof., corr. member of NAS RK; **M.I. Satayev**, Doctor of Chemistry, prof., corr. member of NAS RK; **A.M. Ombayev**, Doctor of Agriculture, prof.

Editorial staff:

V.V. Goncharuk, NAS Ukraine academician (Ukraine); **I.M. Neklyudov**, NAS Ukraine academician (Ukraine); **A.I. Gordienko**, NAS RB academician (Belarus); **G. Duca**, NAS Moldova academician (Moldova); **M.I. Iolov**, NAS Tajikistan academician (Tajikistan); **A.E. Erkebayev**, NAS Kyrgyzstan academician (Kyrgyzstan); **V.I. Velichkin**, RAS corr.member (Russia); **Marek Sikorski**, Doctor of Chemistry, prof. (Poland); **V.A. Potapov**, Doctor of Engineering, prof. (Ukraine); **Harun Parlar**, Doctor of Biological Sciences, prof. (Germany); **Gao Endzhun**, prof. (PRC); **Stefano Perni**, Doctor of Philosophy, prof. (UK); **Boguslava Leska**, dr, prof. (Poland); **Pauline Prokopovich**, Doctor of Philosophy, prof. (UK); **Wójcik Waldemar**, prof. (Poland), **Nur Izura Udzir**, prof. (Malaysia), **V.N. Narayev**, Doctor of Chemistry, prof. (Russia)

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

ISSN 2224-5227

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 5540-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/> reports-science.kz

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

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2015

УДК 66.095.21;546.92;631.442.4.

**ISOMERIZATION OF N-HEXANE ON LOW-PERCENTAGE OF Pt-
CATALYSTS BASED ON PILLARED MONTMORILLONITE IN THE
IRON FORM BY ALUMINIUM**

**N.A.Zakarina, L.D.Volkova, Sh. Zh. Aituganova, A.K.Akurpekova,
Zhumadyllaev D.A., V.A.Yackevich, A.A.Shapovalov**

D.V.Sokolsky Institute of Organic Catalysis & Electrochemistry, Almaty,
Republic of Kazakhstan, 050010.

Key words: Isomerization, montmorillonite, n-hexane, catalysts, dimethylbutane; methylpentane; dimethylpentane.

Abstract. Data on the physical – chemical characteristics and activity of low-percentage (0,05 – 0,35mas%) platinum catalysts on the basis of Al pillared montmorillonite in the iron form in the isomerization of n-hexane are presented. It was shown that with growth of Al concentration and platinum in the carrier the quantity of micropores in the studied composites decreases with the simultaneous increasing of number of mesopores. The most active catalyst is 0,35% Pt/Al(2,5)FeHMM – composite. It is noted that catalysts on the basis of Al pillared montmorillonite in iron form are distinguished by high acidity. Conversion of n-hexane is 40,4.0% at high (96,7 - 100%) selectivity by C₆₊ - isomers. Among products of n-hexane isomerization the yield of 2,2 – dimethylbutane is 48,5% on 0,35% Pt/Al(2,5)FeHMM.

**ИЗОМЕРИЗАЦИЯ Н-ГЕКСАНА НА НИЗКОПРОЦЕНТНЫХ Pt-
КАТАЛИЗАТОРАХ, НАНЕСЕННЫХ НА ПИЛЛАРИРОВАННЫЙ
АЛЮМИНИЕМ МОНТМОРИЛЛОНИТ В ЖЕЛЕЗНОЙ ФОРМЕ**

**Н.А.Закарина, Л.Д.Волкова, Ш.Ж.Айтуганова, А.К.Акурпекова,
Д.А.Жумадуллаев, В.А.Яскевич, А.А.Шаповалов**
nelly_zakarina@rambler.ru, sh.aitugan@mail.ru

АО Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Республика Казахстан,
Алматы, 050010

Ключевые слова: изомеризация, монтмориллонит, катализатор, н-гексан, диметилбутан, метилпентан, диметилпентан.

Аннотация. Приведены данные по физико – химическим характеристикам и активности в изомеризации н- гексана низкопроцентных (0,05% - 0,35 мас%) платиновых катализаторов на основе пилларируванного алюминием монтмориллонита в железной форме. Наибольшей активностью отличается 0,35% Pt/Al(2,5)FeHMM – композитный катализатор. Показано, что с ростом содержания Al и Pt на носителе количество микропор в исследуемых композитах снижается при одновременном росте числа мезопор. Отмечено, что катализаторы на основе пилларируванного алюминием железного монтмориллонита отличает высокая кислотность. Конверсия н–гексана составляет 40,4% при высокой 96,7 - 100% селективности по C₆₊

- изомерам. Среди продуктов изомеризации н – гексана на 0,35% Pt/ Al(2,5)FeHMM - катализаторе 48,5% приходится на долю 2,2 – диметилбутана.

Известно [1-3], что в последние годы важное значение для процессов гетерогенно – каталитической изомеризации углеводородов приобретают катализаторы на основе пилларированных глин. Публикации, посвященные исследованию процесса изомеризации, свидетельствуют о том, что возможности повышения эффективности и дальнейшего совершенствования катализаторов далеко не исчерпаны. Качественные сдвиги в этом направлении, однако, возможны, что следует из анализа и обобщения получаемых результатов. С этой точки зрения важное значение приобретает выявление корреляций активности и селективности гетерогенных катализаторов изомеризации с их кислотностью, дисперсностью металлических частиц и механизмом действия бифункциональных металланесенных катализаторов.

Целью настоящей работы является изучение текстурных, кислотных и каталитических свойств 0,05 – 0,35мас% платиновых катализаторов, нанесенных на столбчатый Al – монтмориллонит в железной форме (FeMM) и отыскание корреляций их активности в изомеризации н-гексана с физико-химическими свойствами.

В работе использовали природный MM в Fe-форме, активированный серной кислотой по методике [4]. Полученный FeHMM пилларировали гидроксокомплексом алюминия по методике, описанной нами ранее [5]. Платину вводили из раствора H_2PtCl_6 методом пропитки.

Кислотные свойства образцов исследовали методом термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД). Текстурные характеристики контактов определены методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота.

Каталитические свойства полученных образцов определяли в реакции изомеризации н – гексана в лабораторной проточной установке со стационарным слоем катализатора в интервале температур 250–400⁰С и атмосферном давлении водорода с мольным отношением $H_2/C_6H_{14}=3,5$ и объемной скорости подачи н – гексана, равной 0,82 час⁻¹.

Элементный анализ – проводился с помощью энергодисперсионной-рентгенофлуоресцентной спектроскопии на энергодисперсионной системе микроанализа INCA – Energy 450, установленной на сканирующий электронный микроскоп JSM6610LV, JOEL, Япония.

Анализ продуктов реакции проводили газохроматографическим методом на хроматографе "3700" с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой, заполненной сепароном.

В таблице 1 приведены данные по элементному составу FeHMM; Al(5,0)FeHMM, 0,1% и 0,35% Pt – катализаторов, нанесенных AlFeHMM с различным содержанием Al. В таблицу включены средние из 3-х измерений в весовых %.

Таблица 1 – Элементный анализ Pt – контактов на основе AlFeHMM

Образец	Содержание основных компонентов, %											
	O	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	Fe	Pt	Σ
FeHMM	52,04	2,06	10,64	29,22	-	-	-	0,59	0,54	4,92	-	100,0
Al(5,0) FeHMM	53,61	1,42	16,67	23,85	-	-	-	0,05	0,51	3,89	-	100,0
0,1% Pt/ Al(2,5) FeHMM	53,51	1,39	15,48	25,14	0,14	0,05	0,02	0,22	0,38	3,57	0,1	100,0
0,1% Pt/ Al(5,0) FeHMM	51,05	1,48	17,81	25,04	-	-	0,09	0,03	0,45	3,81	0,25	100,0
0,35% Pt/ Al(2,5) FeHMM	57,81	1,28	13,08	23,79	-	-	-	-	0,52	3,13	0,40	100,0
0,35% Pt/ Al(5,0) FeHMM	50,49	1,50	17,78	25,01	-	0,13	-	0,02	0,44	4,00	0,62	100,0
0,35%	53,05	1,32	16,62	24,69	0,25	-	-	0,01	0,47	2,97	0,64	100,0

Pt/ Al(7,5) FeHMM													
-------------------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Из анализа данных таблицы 1 следует, что пилларирование приводит к увеличению содержания алюминия и уменьшению относительных количеств кремния, кальция, магния, титана и железа. Для Pt – катализаторов на основе AlFeHMM отмечено, что содержание платины на поверхности исследуемых контактов практически во всех случаях несколько превышает рассчитанное количество, что может свидетельствовать о концентрировании платины на поверхности контакта из-за малого размера пор носителя.

Текстурные характеристики столбчатых глин в значительной степени определяются формой исходного MM и природой пилларирующего иона. В таблице 2 приведены данные для пилларированных алюминием FeHMM контактов и Pt – катализаторов на их основе. Из данных таблицы 2 видно, что введение Al в количестве 2,5 ммоль/г в активированный MM в Fe-форме с последующим нанесением Pt (0,35-0,05%)

Таблица 2 – Текстурные характеристики активированных и Al -пилларированных глин Таганского монтмориллонита в Fe- форме и Pt - катализаторов на их основе

Образец	S _{уд} , м ² /г	V _{адс.} , см ³ /г	R, Å	% пор	
				Микро <20Å	Мезо 20-80Å
Al(5,0)FeHMM	204,8	0,225	10-74	32,0	68,0
(0.35%)Pt/Al(2,5)FeHMM	123,4	0,084	9-69	62,9	37,1
(0.1%)Pt/Al(2,5)FeHMM	207,5	0,131	10-75	68,0	32,0
(0.05%)Pt/Al(2,5)FeHMM	156,08	0,094	14-59	65,1	34,9
(0.35%)Pt/Al(5,0)FeHMM	155,1	0,223	9-57	45,4	54,6
(0.1%)Pt/Al(5,0)FeHMM	132,8	0,211	10-71	34,9	65,1

снижает общий объем пор и количество мезопор при одновременном росте содержания микропор. Большая часть пор (62,9-68,0%) представляют собой микропоры с размером <20 Å, причем количество микропор растет с уменьшением количества нанесенной платины для образцов с содержанием Al = 2,5 ммоль/г .

С ростом содержания Al в носителе количество микропор в Pt - катализаторах снижается. Уменьшение количества Pt с 0,35 до 0,1% также приводит к уменьшению количества микропор. Максимальная удельная поверхность, равная 207,5 м²/г найдена у 0,1% Pt/Al(2,5)FeHMM.

Таблица 3 – Изамеризация н-гексана на 0,35% платиновых катализаторах на пилларированном алюминием FeHMM с варьруемым содержанием Al³⁺

Al ³⁺ , ммоль/г	T, °C	α, %	S _{C6} , %	S _{C6+} , %	Выход продуктов реакции, %								
					{C ₁ -C ₄ }	2МБ+ н-C ₅	2,2 ДМБ	2 МП + 3МП	2,2ДМП+ 2,4ДМП	2,2,3 ТМБ	2,2,4 ТМП	3ЭП+ 2МГ	н-Гп
2,5	250	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	300	16,6	81,3	97,7	0,2	0,0	7,8	6,2	2,23	0,0	0,1	-	0,1
	350	23,5	86,7	97,8	0,3	0,0	12,4	9,0	0,18	1,4	0,1	-	0,1
	400	40,4	88,5	96,7	0,3	0,0	19,6	17,8	0,8	1,7	0,1	-	0,1
5,0	250	10,1	50,5	100	-	-	1,8	3,3	-	5,0	-	-	-
	300	14,0	64,4	100	-	-	4,3	4,7	-	4,9	-	0,08	-
	350	24,6	78,7	97,7	0,2	0,3	10,9	8,5	4,3	4,1	0,06	0,3	0,07
	400	33,1	81,1	95,8	0,6	0,6	15,6	11,2	0,8	-	3,5	0,1	0,47
7,5	250	12,1	49,6	100	-	-	2,0	4,0	-	-	6,1	-	-
	300	13,6	55,1	100	-	-	3,0	4,5	-	-	6,1	-	-
	350	16,7	63,2	98,2	0,2	0,1	5,2	5,4	5,7	-	5,6	0,04	0,1
	400	20,2	66,8	96,1	0,6	0,1	7,1	6,4	5,7	-	5,2	0,08	0,14

Из данных таблицы 3 следует, что с ростом концентрации пилларирующего агента от 2,5 до 7,5 ммоль $Al^{3+}/г$ FeНММ конверсия n – гексана в интервале температур 300 - 400⁰С снижается. Так при 400⁰С α уменьшается от 40,4 до 20,2%. Снижение конверсии сопровождается уменьшением селективности по C_6 – изомерам от 88,5 до 66,8%. В продуктах реакции обнаружены моно- и дизамещенные изогексаны, причем количество 2,2 ДМБ и 2- и 3- МП достигает на 0,35% Pt/Al(2,5)FeНММ при 400⁰С 19,6 и 17,8% соответственно. С повышением содержания Al в носителе количество изогексанов снижается, в то время как количество изогептанов растет с 2,5 до 5,7% при 400⁰С.

Ранее в работе [6] было показано, что уменьшение содержания платины от 0,35 до 0,05 мас% на пилларированном алюминием натриевом монтмориллоните при температурах 250 - 300⁰С приводит к некоторому росту активности контактов с сохранением высокой селективности по C_6 и по C_{6+} – изомерам. В таблице 4 приведены данные по активности Pt/Al(2,5)FeНММ при варьировании содержания платины от 0,05 до 0,35 мас%.

Таблица 4 – Изомеризация n – гексана на Pt/Al(2,5)FeНММ катализаторах с варьируемым содержанием платины

Pt, мас %	T, °C	α , %	S_{C_6} , %	$S_{C_{6+}}$, %	Выход продуктов реакции, %								
					{C ₁ – C ₄ }	C ₅	2,2 ДМБ	2 МП+ 3МП	2,2 ДМП+ 2,4 ДМП	2,2,3 ТМБ	2,2,4 ТМП	3ЭП+ 2МГ	n -Гп
0,35	250	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	300	16,6	81,3	97,7	0,2	0,0	7,8	6,2	2,23	0,0	0,1	-	0,1
	350	23,5	86,7	97,8	0,3	0,0	12,4	9,0	0,18	1,4	0,1	-	0,1
	400	40,4	88,5	96,7	0,3	0,0	19,6	17,8	0,8	1,7	0,1	-	0,1
0,1	250	6,3	49,2	100	-	-	1,0	2,1	-	3,2	-	-	-
	300	12,0	58,3	100	-	-	2,9	4,1	-	5,0	-	-	-
	350	12,5	68,8	100	-	-	4,3	4,3	-	3,9	-	-	-
	400	17,6	69,9	97,2	0,3	0,1	6,5	5,8	0,5	4,0	-	0,3	0,1
0,05	250	12,1	48,8	100	-	-	1,9	4,0	-	6,2	-	-	-
	300	12,9	51,2	100	-	-	2,3	4,3	-	6,3	-	-	-
	350	14,7	54,4	98,0	0,2	-	3,5	4,6	0,1	6,3	-	-	-
	400	16,0	55,6	97,5	0,2	-	4,1	4,9	0,4	6,2	-	0,1	-

Уменьшение содержания платины от 0,35 до 0,1 и 0,05 мас%, как и увеличение концентрации пилларирующего агента приводит к снижению конверсии n –гексана при 400⁰С от 40,4 до 17,6 и 16,0% для 0,35; 0,1 и 0,05% Pt – катализаторов, соответственно. Селективность по C_6 – изомерам снижается от 88,5 до 69,9 и 55,6 % для этих же концентраций платины при сохранении высокой селективности по C_{6+} – изомерам от 96,7 до 100%. Из анализа данных следует также, что разница в селективности по C_{6+} и C_6 – изомерам максимальна (41,9%) для низкопроцентных катализаторов, что, видимо свидетельствует о большом вкладе побочных процессов в изомеризацию n – гексана с образованием изо- C_7 и C_8 – углеводородов . Для 0,1% - катализатора разница в селективностях составляет 27,3% а для 0,35% - контакта - 8,2%. Доля C_6 – диизомеров составляет 45,5% для 0,35% Pt/Al(2,5)FeНММ - композита.

В случае использования в качестве носителя Al(5,0)FeНММ (табл. 5) уменьшение конверсии для 0,1% катализатора по сравнению с 0,35% Pt при 400⁰С составляет всего 5,8%, от 33,1 (0,1% Pt) до 27,3% для 0,35% Pt. При сохранении высокой селективности по

C_{6+} – изомерам. На долю C_6 – диизомеров при 400⁰С на 0,35% катализаторе приходится 47,1%, а на 0,1% - 43,6%.

Таблица 5. Изомеризация n –гексана на Pt/Al(5,0)FeНММ – композитном катализаторе

Кат-р	T, °C	α , %	S_{C_6} , %	$S_{C_{6+}}$, %	Выход продуктов реакции, %							
					{C ₁ – C ₄ }	2МБ +	2,2 ДМБ	2 МП +	2,2 ДМП	2,2,3 ТМБ	2,2,4 ТМП	3ЭП+ 2МГ

						н-С ₅		3МП	+ 2,4 ДМП				
0,35%	250	10,1	50,5	100	-	-	1,8	3,3	-	5,0	-	-	-
	300	14,0	64,4	100	-	-	4,3	4,7	-	4,9	-	0,08	-
	350	24,6	78,7	97,7	0,2	0,3	10,9	8,5	0,2	4,1	0,06	0,3	0,07
	400	33,1	81,1	95,8	0,6	0,6	15,6	11,2	0,8	3,5	0,1	0,47	0,2
0,1%	250	11,2	51,0	100	-	-	2,0	3,7	-	5,5	-	-	-
	300	16,0	64,4	98,8	0,1	0,1	5,1	5,2	0,02	5,4	-	0,07	-
	350	23,7	76,0	96,2	0,5	0,3	10,2	7,7	0,2	4,4	0,1	0,16	0,1
	400	27,3	76,5	94,5	1,1	0,3	11,9	8,8	0,7	4,1	0,1	0,17	0,1

Важное значение для регулирования активности и селективности катализаторов изомеризации имеет их кислотность.

В таблице 6 и на рисунке 1 приведены данные по кислотности исследуемых катализаторов в зависимости от содержания платины.

Разделение к.ц. по силе проведено в соответствии с [7].

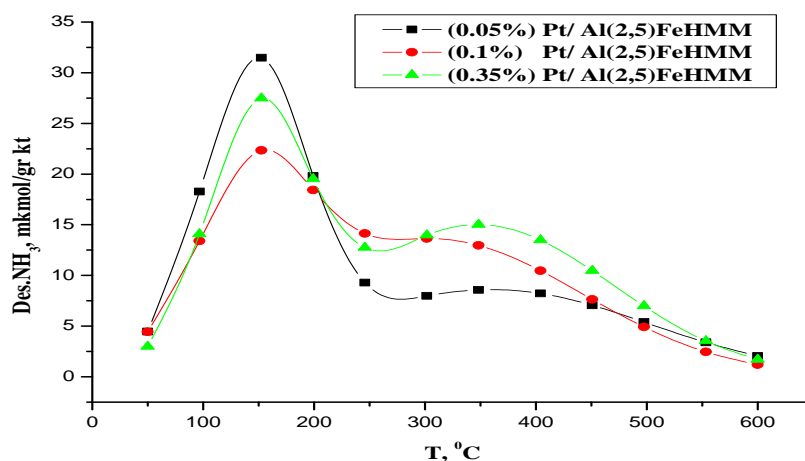


Рисунок – 1. Кривые термодесорбции NH₃ с Pt – катализаторов на Al(2,5)FeHMM с различным содержанием Pt.

Максимальный пик термодесорбции аммиака (150⁰С) приходится на 0,05% образец. Из приведенных данных можно видеть, что количество слабых к.ц. с ростом

Таблица 6.– Кислотность Pt/Al(2,5)FeHMM катализатора в зависимости от содержания платины

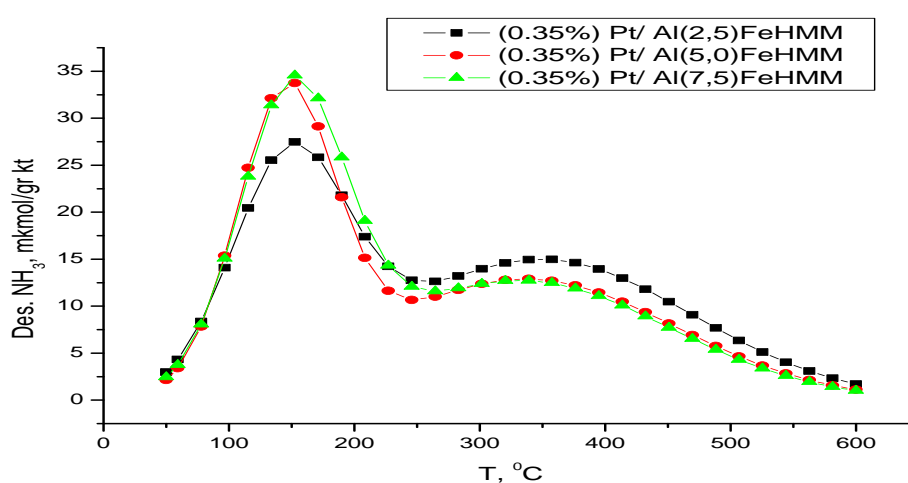
Образец	Содержание	Кислотные центры (к. ц.)			Общая кислотность
		Слабые до 200 ⁰ С	Средние 200-300 ⁰ С	Сильные > 300 ⁰ С	
(0.35%)Pt/Al(2,5) FeHMM	%	35,4	20,9	43,7	100,0
	мкмоль NH ₃ /г КТ	126,0	74,2	154,3	354,5
(0.1%)Pt/Al(2,5) FeHMM	%	36,4	22,8	40,8	100,0
	мкмоль NH ₃ /г КТ	118,6	74,3	133,0	325,9
(0.05%)Pt/Al(2,5) FeHMM	%	47,5	18,7	33,8	100,0
	мкмоль NH ₃ /г КТ	155,0	61,2	110,3	326,5

содержания платины уменьшается с 47,5% у 0,05% Pt/Al(2,5) FeHMM до 35,4% у 0,35%

Pt/Al(2,5)FeHMM, в то время как количество сильных к.ц. растет на 10%. Максимальное количество средних к.ц. найдено на 0,1% Pt/Al(2,5)FeHMM – катализаторе.

Таблица 7– Кислотности Pt/AlFeHMM - катализаторов с различным содержанием алюминия

Образец	Содержание	Кислотные центры (к. ц.)			Общая кислотность
		Слабые до 200 ⁰ С	Средние 200-300 ⁰ С	Сильные > 300 ⁰ С	
(0.35%)Pt/Al(2,5) FeHMM	%	35,4	20,9	43,7	100,0
	мкмоль NH ₃ /г КТ	126,0	74,2	154,3	354,5
(0.35%)Pt/Al(5.0) FeHMM	%	40,5	18,4	41,1	100,0
	мкмоль NH ₃ /г КТ	138,6	63,0	140,9	342,5
(0.35%)Pt/Al(7,5) FeHMM	%	42,6	19,3	38,1	100,0
	мкмоль NH ₃ /г КТ	148,5	67,3	132,8	348,6

Рисунок – 2. Кривые термодесорбции NH₃ с 0,35% Pt/AlFeHMM-катализаторов с различным содержанием Al.

Анализ термодесорбционных кривых свидетельствует о присутствии на исследуемых контактах сильнокислотных центров, которые, вероятнее всего, не принимают участия в изомеризации *n* – гексана. Велико и значение суммарной кислотности. Характерно, что суммарная кислотность настолько велика, что введение платины практически не сказывается на ее величине. Интересно, что четкая корреляция активности в ряду Pt – катализаторов на Al(2,5)FeHMM с изменяющимся содержанием металла наблюдается с числом сильных кислотных центров. Оптимальным катализатором процесса является 0,35% Pt/Al(2,5)FeHMM. Поскольку Pt/AlFeHMM-катализаторы проявляют достаточно высокую активность в изомеризации *n* – гексана, полученная информация об их пористой структуре, кислотности может оказаться полезной при практическом использовании контактов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Issaadi R., Garin F., Chitour Ch. E., Maire G. // Applied Catal. – 2001. – Vol. 207. – P.323 – 332.
- [2] Issaadi R., Garin F. // Applied Catal. – 2003. – Vol. 243. – P.367 – 377.
- [3] Розенгарт М.И., Вьюнова Г.М., Исагулянц Г.В. // Успехи химии. – 1988. – Т.57, Вып. 2, - С. 204 – 227.
- [4] Батталова Ш.Б. Физико-химические основы получения и применения катализаторов и адсорбентов из бентонитов. – Алма-Ата: Наука, 1986. – 168 с.
- [5] Закарина Н.А., Волкова Л.Д., Махатова Г.М., Айтуганова Ш.Ж. Биметаллические железо-алюминиевые монтмориллониты в крекинге фракций нефти // Известия НАН РК, Сер. хим. – 2008. - №3(369). - С. 7-12.
- [6] Закарина Н.А., Волкова Л.Д., Акурпекова А.К., Комашко Л.В. Изомеризация *n* – гексана на Pt-, Pd- и Ni –

катализаторах, нанесенных на столбчатый монтмориллонит. // Нефтехимия. – 2008. – Т.48, №3. – С. 187 – 193.

[7] Абрамова А.В., Сливинский Е.В., Гольдфарб Ю.Я. Создание эффективных цеолитсодержащих катализаторов для процессов нефтепереработки и нефтехимии. // Кинетика и катализ. – 2005. – Т.40, № 4. – С. 628 – 635

REFERENCES

- [1] Issaadi R., Garin F., Chitour Ch. E., Maire G. Applied Catal. – 2001. – Vol. 207. – P.323 – 332.
[2] Issaadi R., Garin F. Applied Catal. – 2003. – Vol. 243. – P.367 – 377.
[3] Rozengart M.I., Vjunova G.M., Isaguljanc G.V. Uspehi himii. – 1988. – Vol. 57, - P. 204 – 227. (in Russ.).
[4] Battalova Sh. B. Physico – chemical bases of production and using of catalyst and adsorbents from bentonites. – Alma-Ata: Nauka, 1986. – 168 p. (in Russ.).
[5] Zakarina N.A., Volkova L.D., Makhatova G.M., Aituganova Sh. Zh. Bimetal iron-aluminum montmorillonite in cracking of oil fractions. News of NAS RK, Ser. chem. – 2008. - №3(369). - P. 7-12. (in Russ.).
[6] Zakarina N.A., Volkova L.D., Akurpekova A.K., Komashko L.V. n- hexane isomerization on Pt, Pd and Ni – catalyst, impregnated on pillared montmorillonite. Neftehimia., - 2008, - V. 48, №3. – P. 187-193 (in Russ.).
[7] Abramova A.V., Slivinskij E.V., Goldfarb Ju. Ja. Creation of effective zeolite containing catalysts for oil refining and petrochemistry processes. Kinetika i kataliz. – 2005. – Vol.40, № 4. – P. 628 – 635. (in Russ.).

АЛЮМИНИЙМЕН ПИЛЛАРИРЛЕНГЕН ТЕМІР МОНТМОРИЛЛОНИТІНЕ ОТЫРҒЫЗЫЛҒАН ТӨМЕНГІ ПАЙЫЗДЫ Pt –КАТАЛИЗАТОРЫНДАҒЫ Қ-ГЕКСАН ИЗОМЕРИЗАЦИЯСЫ

Н.А.Закарина, Л.Д.Волкова, Ш.Ж.Айтуғанова, А.К.Ақурпекова,
Д.А.Жумадуллаев, В.А.Яскеевич, А.А.Шаповалов

nelly_zakarina@rambler.ru, sh.aitugan@mail.ru

Д.В. Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты АҚ, Қазақстан Республикасы, Алматы, 050010

Тірек сөздер: изомеризация, монтмориллонит, катализатор, қ-гексан, диметилбутан, метилпентан, диметилпентан.

Аннотация. Алюминиймен пилларирленген темір түріндегі монтмориллонит негізіндегі төменгі пайызды (0,05% - 0,35 мас%) платина катализаторларының қ –гексан изомеризациясындағы физико – химиялық сипаттамалары мен белсенділігі бойынша мәліметтері келтірілген. Ең жоғары белсенділікті 0,35% Pt/Al(2,5)FeНММ – композитті катализаторы көрсетті. Катализатор құрамында Al және Pt мөлшері артқан сайын, зерттелінетін композитте біруақытта микросанылаулар мөлшері төмендеп, мезосанылаулар саны артатыны көрсетілген. Алюминиймен пилларирленген темір монтмориллониті негізіндегі катализаторлар жоғары қышқылдығымен ерекшеленді. C₆₊ - изомерлер бойынша жоғары 96,7 - 100% селективтілікте қ – гексан конверсиясы 40,4% құрады. 0,35% Pt/ Al(2,5)FeНММ - катализаторында қ– гексан изомеризациясындағы өнімдер арасында 48,5% 2,2 – диметилбутан үлесіне тиеді.

Сведения об авторах

Н. А. Закарина, д.х.н, профессор, АО Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, г. Алматы, ул. Кунаева 142, тел. 291-67-90

Л.Д. Волкова, к.х.н, в.н.с., АО Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, г. Алматы, ул. Кунаева 142, тел. 291-67-90

Ш.Ж. Айтуғанова, к.х.н., с.н.с., АО Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, г. Алматы, ул. Кунаева 142, тел. 291-67-90

А.К. Ақурпекова, к.х.н, с.н.с., АО Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, г. Алматы, ул. Кунаева 142, тел. 291-67-90

Д.А. Жумадуллаев м.н.с., АО Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, г. Алматы, ул. Кунаева 142, тел. 291-67-90

В.А. Яскеевич, н.с., АО Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, г. Алматы, ул. Кунаева 142, тел. 291-79-19

А.А. Шаповалов к.х.н., с.н.с., АО Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, г. Алматы, ул. Кунаева 142, тел. 291-79-19

Поступила 09.11.2014 г.