

Джумабаева Лайла Саламатқызының
6D073900 – "мұнай химиясы" мамандығы бойынша философия докторы
(PhD) дәрежесін алу үшін ұсынылған диссертацияның

АННОТАЦИЯСЫ

Мұнайдың жеңіл қ-алкандарының изомеризация реакциясында қышқылдандырылған және бағаналы алюминий цирконий монтмориллонитіндегі нанодисперсті Pd-катализаторлары

Жұмыстың өзектілігі

Кеден одағының техникалық регламентінің автомобиль бензині отынының сапасына қойылатын қатаң талаптарына байланысты, хош иісті қосылыстардың көп бөлігін пентан-гексан қатарындағы көмірсутектерді изомерлеу процесінің өнімдерімен алмастыру қажеттілігі туындайды.

Қалыпты құрылымдағы алкандардың изомеризациясы қазіргі заманғы мұнай өндеуде маңызды орын алады. Тармақталған алкандар жоғары октанды сандарға ие және экологиялық таза мотор отындарының кеңінен қолданылатын компоненттері болып табылады. Изоалкандарды алудың негізгі әдісі- ол бифункционалды катализаторлардағы қ-алкандардың қаңқалық изомеризациясынан тұрады.

Металлдандырылған изомеризация катализаторларын синтездеудің мүмкіндік бағыттарының бірі-қабатты алюминий силикаттарын және олардың модификацияланған формаларын тасымалдаушылар ретінде пайдалану, олар бірегей қабатты бағаналы құрылыммен сипатталатын бағаналы материалдарды синтездеуге байланысты және нанодисперсті изомеризация катализаторларын синтездеу үшін белсенді металл көзі ретінде металл күлін қолдану болып табылады.

Осылайша, изомерлеудің тиімді катализаторларын әзірлеу мұнай өндеу саласы үшін өзекті міндет болып табылады.

Зерттеудің мақсаттары мен міндеттері

Жұмыстың мақсаты қ-алкандарды, мұнайдың жеңіл бензинді фракцияларын жоғары октанды изомерлерде изомерлеу процесі үшін белсендірілген және бағаналы алюминий-цирконий монтмориллонит (ММ) тасымалдаушылардағы жаңа нанодисперсті палладий катализаторларын әзірлеу болып табылады. Қойылған мақсаттарға жету үшін келесі міндеттер анықталды:

қ-алкандарды изомерлеудің жаңа нанодисперсті палладий катализаторларын дайындауда қолдану үшін металл бөлшектерінің белгілі бір мөлшерімен палладий күлдерінің синтезі.

1. Тасымалдаушы ретінде пайдаланылатын монтмориллониттердің белсендірілген формаларын синтездеу және CaHMM және NaHMM -де PdCl_2

және Pd ерітінділерінен н-алкандарды изомерлеудің жаңа нанодисперсті палладий катализаторларын дайындау.

2. Алюминий-циркониймен қапталған монтмориллонитті Ca-және Na-формаларында тасымалдаушыларды синтездеу және PdCl₂ және Pd-күл ерітінділерінен осы тасымалдағыштардағы н-алкандарды изомерлеудің жаңа нанодисперсті палладий катализаторларын дайындау.

3. Дайындалған катализаторлардың физика-химиялық сипаттамаларын PdCl₂ және Pd-күлдер негізінде күлдегі және қолданылатын катализаторлардағы металл бөлшектердің дисперсиясы, рентгендік фазалық талдау, текстуралық қасиеттері, элементтік құрамы, қышқыл орталықтарының күші бойынша таралуын анықтау.

4. Қ-гександы изомерлеуде синтезделген катализаторларды сынау және катализатордың оңтайлы құрамын және процесс жағдайларын таңдау.

5. Шикізат пен изомеризаттың көмірсутегі құрамын толық талдай отырып, октан санын арттыру үшін тікелей жұмыс істейтін бензиннің жеңіл фракциясын изомерлеуде синтезделген катализаторларды сынау.

Диссертацияның ғылыми жаңалығы-бұл бірінші рет

PdCl₂ және Pd-күл ерітінділерінен белсендірілген CaНММ мен NaНММ-ге отырғызылған Pd-катализаторлар синтезделді, олардың элементтік және фазалық құрамдары, текстуралық және қышқылдық сипаттамалары, сондай-ақ қ-гексанның изомерлеу реакциясындағы каталитикалық белсенділігі айқындалды.

-PdCl₂ және Pd-күл ерітінділерінен Na-және Ca - формаларда бағаналы AlZr-монтмориллониттерге отырғызылған жаңа нанодисперсті Pd-катализаторлары дайындалды, олардың текстуралық және қышқылдық сипаттамалары, элементтік және фазалық құрамдары, сондай-ақ қ-гексанның изомерлеу реакциясындағы каталитикалық белсенділігі анықталды.

-зерттелген Pd-катализаторларың орташа күшті қышқыл орталықтарының және мезопоралық құрылымның басым болуы, олардың жоғары изомерлеу белсенділігін қамтамасыз ететіндігін көрсетеді.

- белсендірілген ММ-тегі Pd бөлшектерінің мөлшері ММ-нің ауысу формасына қарамастан 5-10 нм-ден 15-20 нм-ге дейін немесе одан да көп өзгередіні анықталды. Морденитті енгізу металл бөлшектерінің агрегаттарының бұзылуына және олардың санының азаюына, сондай-ақ бөлшектердің тасымалдаушы бетіне біркелкі таралуына ықпал етеді, бірақ бөлшектердің өздері мен олардың агрегаттарының мөлшері аз өзгереді.

- күлдегі палладий бөлшектерінің мөлшері 3,5-5,5 нм-ге тең болатын, оларды тасымалдағышқа қолданған кезде сақталатындығы жоғары ажыратымдылықтағы электронды микроскопия әдісімен көрсетілген.

- изомерлеу белсенділігі мен PdCl₂ ерітінділерінен Pd катализаторларындағы және Ca -мен Na-формаларында активтендірілген және AlZr- бағаналы ММ негізінде әртүрлі тасымалдаушыларға қолданылатын Pd күлдеріндегі орташа қышқыл орталықтарының саны арасындағы байланыс табылды.

- C₄₊ изомерлерімен (98,3-98,8%) және гидрокрекинг өнімдерінің із

мөлшерімен 26,3-26,0% және 47,0-46,0% - ға тең болатын диметилбутанның максималды шығуын және диметил алмастырғыш C₆-изомерлердің жиынтық санының шығуын қамтамасыз ету үшін нанодисперсті Pd-катализаторлардың оңтайлы құрамдары және қ-гександы изомерлеу үрдісінің шарттары әзірленген.

Қорғауға шығарылатын ғылыми ережелер:

- рентгенофлуоресцентті спектроскопия, БЭТ, ПЭМ, ПЭМ, ПЭМВР, аммиак ТПД әдістерімен PdCl₂ және Pd-күл ерітінділерінен Na -мен Ca - нысандарында активтендірілген және AlZr- бағаналы ММ-ге жағылған цеолитсіз және құрамында морденит бар Pd-катализаторлар құрылымының қалыптасу заңдылықтарын анықтау.

-тасымалдағыштың табиғатына, оның текстуралық қасиеттеріне, белсенді металдың ізашарына және оның мөлшеріне, катализатордың температурасы мен қышқылдық қасиеттеріне байланысты қ-гексанның изомерлеу реакциясындағы Pd-катализаторлардың изомерлеу белсенділігін анықтау нәтижелері.

-изомерлер бойынша селективтілігі 98 %- дан кем емес диметилбутанның максималды шығуын және диметил алмастырғыш C₆-изомерлердің жиынтық санының шығуын нанодисперсті Pd-катализаторларда оңтайлы құрамдарын әзірлеу және қ-гексанның изомерлеу шарттарының үрдісін жүргізу.

- PdCl₂ және Pd-күлден дайындалған әр түрлі құрамдағы Pd катализаторларының изомерлеу белсенділігін қышқыл орталықтарының күшімен және табиғатпен байланысын анықтау.

- тікелей айдалатын бензиннің жеңіл фракциясын (н.к. - 70⁰С) нанодисперсті Pd-катализаторларында 250-400⁰С температура аралығында изомерлеу нәтижелері бензиннің о.с. 20,6 бірлікке арттыруға мүмкіндік береді.

Тәжірибелік маңыздылығы

C₄₊ изомерлерімен (98,3-98,8%) және гидрокрекинг өнімдерінің із мөлшерімен 26,3-26,0% және 47,0-46,0% - ға тең болатын диметилбутанның максималды шығуын және диметил алмастырғыш C₆-изомерлердің жиынтық санының шығуын қамтамасыз ету үшін нанодисперсті Pd-катализаторлардың оңтайлы құрамдары және қ-гександы изомерлеу үрдісінің шарттары әзірленген. Бұл катализаторлар жеңіл нафтан изомерлеу үрдісінде құрамында цеолит бар катализаторларды алмастыру үшін тәжірибелік қолдану мақсатында ұсынылуы мүмкін. Қ-гександы изомерлеудің оңтайлы катализаторларының құрамы 2 пайдалы модельдегі патентпен қорғалған.

Жұмыстың апробациясы. Зерттеу нәтижелері мен диссертациялық жұмыстың негізгі ережелері келесі ғылыми конференцияларда ұсынылған: халықаралық қатысумен «Адсорбция мен катализдің өзекті мәселелері» (Иваново, 2017) атты II бүкілресейлік ғылыми конференциясы, мұнай химиясы бойынша жас ғалымдардың XII Халықаралық конференциясы (Звенигород, 2018), 25th International Symposium on Metastable, Amorphous and

Nanostructured Materials «ISMANAM-2018» (Roma, 2018), 6th International Congress on Microscopy & Spectroscopy «INTERM 2019» (Turkey, 2019).

Жарияланымдар. Диссертациялық жұмыстың нәтижелері бойынша 12 жұмыс жарияланды, оның ішінде:

- Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің Білім және ғылым саласындағы бақылау комитеті ұсынған журналдардағы 3 мақала;

- Scopus деректер базасына кіретін нөлдік емес импакт-факторы бар ғылыми басылымдардағы 3 мақала;

- халықаралық және шетелдік ғылыми конференциялар материалдарындағы 4 тезис;

- пайдалы модельге 2 патент:

- 1) Пайдалы модельге патент. Н-гександы изомерлеу катализаторы. № 2978 Н.А. Закарина, Л.С. Джумабаева, Акурпекова А.К. №27, 23.07.2018ж. жарияланған бюллетень.

- 2) Пайдалы модельге патент. Н-гександы изомерлеудің нанодисперсті катализаторы. № 3497 Н.А. Закарина, Л.С. Джумабаева, № 48, 21.12.2018 ж. жарияланған бюллетень.

Диссертацияның құрылымы мен көлемі. Диссертациялық жұмыс кіріспеден, 3 тараудан, қорытындыдан, библиографиялық тізімнен тұрады. Диссертацияның жалпы көлемі 59 суретпен 38 кестені қосқанда 128 беттен тұрады. Библиографиялық тізім отандық және шетелдік авторлардың 161 атауынан және 2 қосымшадан тұрады.

ЖҰМЫСТЫҢ НЕГІЗГІ МАЗМҰНЫ

Кіріспеде осы бағыттың маңыздылығы көрсетілген, жұмыстың өзектілігі мен тақырыпты таңдаудың негізділігі келтірілген, мақсаттар мен міндеттер тұжырымдалған, сондай-ақ ғылыми жаңалық пен практикалық маңыздылығы көрсетілген.

1 Әдеби шолу

Әдеби шолу бөлімінде қ-алкандардың изомеризация механизмі және изомеризацияның өнеркәсіптік катализаторлары келтірілген. Монтмориллониттердің құрылымы мен қасиеттері, изомерлеу катализаторлары үшін тасымалдаушы ретінде қолдану және қолдану аймағы қарастырылған. Монтмориллониттің модификациясының қышқылмен активтендіру және бағандау сияқты түрлері қарастырылады. Гетерогенді катализдегі нанодисперсті бөлшектердің артықшылықтары келтірілген.

2 Эксперименттік бөлім

Жұмыстың эксперименттік бөлігінде қ-гександы изомерлеудің ағынды қондырғысының схемасы берілген және эксперименттің шарттары келтірілген ($T=250-400^{\circ}\text{C}$, $v=1,0$ мл/мин, $P_{H_2}=\text{атм}$). Изомеризация катализаторларының синтезі сипатталған, Са және Na формасындағы Таган монтмориллонитінің алюминий-цирконий жүйелерін іске қосу және жоспарлау әдістері келтірілген. Палладий күлдерін дайындау әдісі келтірілген.

Физикалық - химиялық зерттеулердің, синтезделген катализаторлардың әдістері келтірілген.

3 нәтижелер және оларды талқылау

Бұл бөлімде физико-химиялық зерттеулердің нәтижелері және синтезделген катализаторлардағы қ-гексан изомеризациясы нәтижелері келтірілген.

3.1 Pd-белсендірілген Таган монтмориллонитіне қолданылатын катализаторлар

3.1.1-3.1.2 Ca және Na түрінде белсендірілген монтмориллонитке қолданылатын Pd катализаторларының физика-химиялық сипаттамалары. Палладий мөлшері 0,1 және 0,35% болатын Pd/CaHMM және Pd / NaHMM катализаторларында қ-гексанның изомерленуі

1-кестеде қышқылды активтендіруге дейін және одан кейін MM құрылымдық сипаттамаларының мәліметтері берілген.

1-кесте-бастапқы және белсендірілген монтмориллонит Ca, Na-формаларының текстуралық қасиеттері

Үлгі	S, м ² /г	ЖҰЖ жалпы көлемі, см ³ /г	R, Å	Салыстырмалы саны, %	
				Микропор, (0-20Å)	Мезопорлар, (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
NaMM	48,2	0,478	12,0-60,0	17,0	83,0
NaMM	245,1	0,468	12,0-60,0	12,9	87,1

БЭТ әдісі бойынша азоттың қышқылды активтендіру кезінде төмен температуралы адсорбциясы нақты беттің ұлғаюына әкеледі CaMM с 89,2 до 99,2 м²/г, ал Na формасында біз меншікті бетінің 5 есе артуын 48,2-ден 245,1 м²/г-ға дейін байқаймыз. Сондай-ақ, қышқылдың активтенуі мөлшердің таралуына әсер етеді. Na формасы негізінен мезопоралы болып табылады, бұл катализатордың изомерлеу белсенділігіне оң әсер етеді.

Таган монтмориллонитінің бастапқы және активтендірілген n-формасының элементтік құрамына сәйкес қышқыл активтендіру натрийдің MM-ден шығарылуына және сілтілік компоненттердің азаюына әкеледі.

РФА мәліметтері бойынша, белсендіруден және термиялық қыздырудан кейін монтмориллониттің құрылымы бұзылмайды.

Электрондық микроскопия әдісімен өлшемі 5-8 нм-ден 10-20 нм-ге дейін өзгертін Pd₃Si қосылысында Ca түріндегі монтмориллонитте палладийдің болуы расталды.

NaHMM -де Pd дисперсиясы ПЭМВР -мен зерттелді, бөлшектердің мөлшері 3,5-10,0 нм аралығында өзгерді, сонымен қатар зерттеулер сканерлеу режимінде жүргізілді, онда Pd және аз мөлшерде Al және Si болатын

бөлшектер анықталды.

Температураның 250-ден 400°C-қа дейін жоғарылауымен қ-гексанның конверсиясы өсетіні көрсетілген (Таблица 2).

2-кесте-400°C кезінде Pd/CaHMM катализаторындағы қ-гександы изомерлеу

Катализатор	α , %	SC6, %	SC4+ %	өнімдерінің шығу реакциясы, %					
				{C1- C4	i-Б	2МБ	2,2 ДМБ	2МП	Σ C7
0,1% Pd	32,4	86,0	99,7	0,1	0,2	0,9	16,5	11,3	3,4
0,35%Pd	45,1	81,7	99,6	0,18	0,32	0,69	17,8	15,5	7,0
0,1%Pd+HM	54,3	88,9	99,7	0,16	0,4	0,4	26,0	19,8	5,12
0,35% Pd+HM	54,1	85,7	99,8	0,1	0,2	2,4	25,8	20,6	5,0

Na түрінде белсендірілген монтмориллонитке қолданылатын Pd катализаторларындағы изомеризация кезінде ең үлкен каталитикалық белсенділік цеолитсіз Pd катализаторларымен көрінді (3-кесте).

3-кесте-400°C кезінде Pd/NaHMM катализаторында н-гександы изомерлеу

Катализатор	α , %	SC6, %	SC4+ %	өнімдерінің шығу реакциясы, %						
				Σ (C1- C4)	i-Б	2МБ	2,2	i-Б	2МБ	2,2
0,1%Pd	52,1	88,3	98,3	0,10	0,10	0,25	0,53	26,0	20,03	46,03
0,35% Pd	54,1	78,9	97,1	0,03	0,03	0,50	1,03	23,37	19,28	42,65
0,1%Pd+HM	47,5	88,4	98,1	0,17	0,17	0,28	0,44	23,0	19,0	42,0
0,35% Pd+HM	43,0	83,2	96,6	0,17	0,17	0,32	0,97	18,97	16,8	35,77

Осылайша, изомеризация морденитпен модификацияланған Са-формадағы катализатордың активтендірілген формаларында, ал Na-пішініне HM цеолит қоспаларынсыз қолданылатын катализаторларда жақсы жүретіні байқалды. Мүмкін, бұл оның құрамында Na-пішінді MM-ге қарағанда мезопордың едәуір аз болуына байланысты, ал NaHMM негізіндегі катализатордың нақты беті CaHMM көмегімен катализатордың бетіне қарағанда әлдеқайда жоғары.

3.2 Pd катализаторлары н-гексанның изомерленуінде пиларланған-AlZr монтмориллонитке қолданылады

3.2.1-3.2.2 Са түрінде пилларланған AlZr-монтмориллонитке қолданылатын Pd катализаторларының физика-химиялық сипаттамалары.

Палладий мөлшері 0,1 және 0,35% болатын Pd / AlZrCaHMM катализаторларында қ-гексанның изомерленуі

4-кестеде Палладий хлориді қолданылатын AlZrCaHMM жүйелерінің негізіндегі катализаторлардың адсорбциялық сипаттамалары көрсетілген.

4 -Кесте - Pd / AlZrCaHMM катализаторларының меншікті бетінің ауданы, тиімді кеуектер көлемі және олардың таралуы

Үлгі	S, m ² /g	Жалпы көлем, см ³ /г	R, Å	Салыстырмалы саны, %	
				Микропорлар, (0-20Å)	Мезопорлар, (20-80Å)
0,1%Pd/AlZrCaHMM	165,0	0,180	12,5-70,0	57,3	42,7
0,35%Pd/AlZrCaHMM	167,6	0,175	12,5-70,0	46,2	53,8
0,1%Pd/AlZrCaHMM+HM	194,8	0,180	12,0-70,0	50,5	49,5
0,35%Pd/AlZrCaHMM+HM	228,6	0,153	12,0-70,0	54,0	46,0

Мезопорлардың максималды саны 0,35% Pd/AlZrCaHMM және 0,1% Pd/AlZrCaHMM+HM катализаторларында түзіледі, оларда конверсияның максималды мәні және изоөнімдердің шығуы байқалады.

Температураның жоғарылауымен хлорланған катализаторларда қ-гександы гидроизомерлеу кезінде н-гександы 350-400°C температурада максимуммен конверсиялаудың өсуі байқалады (5-кесте).

5-кесте Pd/AlZrCaHMM - катализаторындағы қ-гексанның изомеризациясы

Катализатор	α , %	SC ₆ , %	SC ₆₊ , %	өнімдерінің шығуы, %						
				{C1-C4	i-Б	2-	2,2-Д	2-МП	Σ C6	Σ C7
0,1%Pd/AlZrCaHMM	54,4	77,8	91,4	0,4	0,6	МБ	МБ	19,9	42,3	7,4
0,35% Pd AlZrCaHMM	57,9	75,1	91,2	0,4	0,8	3,7	22,4	20,8	43,5	9,3
0,1%Pd AlZrCaHMM +HM	56,9	83,3	90,7	0,9	0,8	3,9	22,7	22,9	47,4	4,2
0,35%PdAlZrCaHMM+HM	55,8	80,0	90,9	1,2	0,5	3,6	24,5	20,7	43,5	7,2

Максималды конверсия 0,35% Pd катализаторында, 400°C кезінде байқалады және 57,9% құрайды. Құрамы әртүрлі катализаторлардағы C₆₊ изомерлер бойынша селективтілік катализаторлардың барлық түрлерінде (90,7-91,4%) айтарлықтай жоғары болып сақталады, C₆ бойынша селективтілік 75,1-83,3% - ды құрайды.

3.2.3-3.2.4 Пилларланған монтмориллонитке қолданылатын Pd катализаторларының физика-химиялық сипаттамалары AlZrNaHMM. Палладий мөлшері 0,1 және 0,35% болатын Pd/AlZrNaHMM катализаторларында қ-гексанның изомерленуі

Текстуралық сипаттамаларды зерттеу бағаналы AlZrNaHMM құрылымының қалыптасуы үлгілердің нақты бетінің өсуімен сипатталатынын көрсетті (6-кесте)

6-кесте Pd- катализаторларының құрылымдық және адсорбциялық сипаттамалары

Үлгі	S, м2/г	Жалпы көлем, см3/г	R, Å	Салыстырмалы саны, %	
				Микропорлар, (0-20Å)	Мезопорлар, (20-80Å)
0.1%Pd/ AlZr NaHMM	181.5	0.235	10.0-68.0	27.2	72.7
0.35%Pd/AlZrNaHMM	181.8	0.239	10.0-68.0	22.6	77.3
0.1%Pd/ AlZrNaHMM +HM	214.6	0.230	10.0-68.0	30.3	69.7
0.35%Pd/AlZrNaHMM+HM	205.5	0.223	12.0-70.0	28.1	71.8

Мезопорлар саны мен белсенділігі арасындағы байланыс 0,35% Pd/AlZrNaHMM катализаторында байқалады, онда 58,9% ең жоғары изомерлеу белсенділігі байқалады.

7-кестеде Pd/AlZrNaHMM катализаторларының қышқылдығы және морденит қоспаларының қ. о. таралуына әсері туралы мәліметтер келтірілген.

7 – кесте-катализаторлардың қышқылдық қасиеттері (МкмольNH₃ / г)

Үлгі	Қышқыл орталықтары			
	Әлсіз <200 ⁰ С	Орташа 200-300 ⁰ С	Күшті> 300 ⁰ С	Жалпы қышқылдық
0.1% Pd/ AlZr NaHMM	82.5	20.7	0.41	103.71
0.1% Pd/AlZr NaHMM +HM	118.36	73.9	9.29	201.99
0.35% Pd/AlZrNaHMM	80.9	47.4	5.15	133.54
0.35% Pd/ AlZrNaHMM +HM	83.8	44.2	2.35	130.65

Мордениттің қосылуы Pd катализаторының орташа қ. о. үлесін 0,1%-ға арттырады, бұл изомеризация белсенділігінің жоғарылауымен бірге жүреді, ал 0,35% Pd катализаторы морденит қосылған кезде орташа к.ц. мөлшері аздап төмендейді, бұл катализатордың изомеризация белсенділігінің төмендеуімен бірге жүреді.

Қ-гексанның конверсиясы осы сериядағы ең жоғарысы, құрамында 0,35% палладий бар цеолитсіз катализаторы, ол 58,9% құрайды, изогександардың шығымы 46,0 % құрайды (8-кесте).

8-кесте Pd/AlZrNaHMM- катализаторындағы н-гексанның изомеризациясы

Катализатор	α, %	SC ₆ , %	SC ₆₊ , %	Өнімдердің шығу рекациясы,%		
				2,2- Диметилбутан	2- метилпентан	ΣC ₇
0.1%Pd /AlZrNaHMM	50.6	87.0	94.3	24.41	19.63	3.68
0.35%Pd/ AlZrNaHMM	58.9	78.1	91.3	26.0	20.0	7.8
0.1%Pd/AlZrNaHMM+ HM	54.1	85.5	98.2	24.5	19.1	6.9
0.35%Pd/AlZrNaHMM+HM	50.7	87.1	97.9	24.53	19.61	5.50

Морденитті Pd/AlZrNaHMM құрамына енгізу оның төмен пайыздық катализатордағы белсенділігін 0,1% - ға арттырады, ал қ-гексанның Pd-конверсиясы 0,35% - ға төмендейді. Осындай үрдіс Са-формадағы бағаналы сазда да байқалды. Құрылған C₆+ изомерлері бойынша селективтілік

катализаторлардың барлық түрлерінде жеткілікті жоғары 91,3-98,2% сақталады.

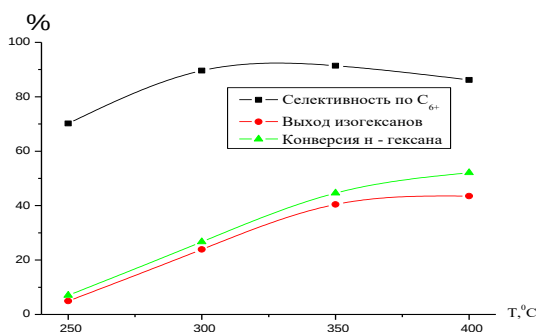
3.3 Қ-гексанның изомерлеу реакциясында белсендірілген Таган монтмориллонитіне қолданылатын катализаторлар

3.3.1-3.3.4 белсендірілген монтмориллонит CaHMM және NaHMM қолданылатын нанодисперсті Pd катализаторларының физикалық-химиялық сипаттамалары

Белсендірілген монтмориллонит CaHMM қолданылатын катализаторлардың Pd-күлінің текстуралық сипаттамалары зерттелді. Морденитпен модификациялау, үлгінің меншікті бетінің 0,1% және 0,35% Pd ұлғаюына әкелетіні анықталды.

Қышқыл орталықтарының әсерін талдау көрсеткендей, мордениттің қосылуы күшті қ. о. үлесін арттырады және орташа қ. о.үлесін төмендетеді. құрамында Палладий бар катализаторда 51,5% - дан 38,5% - ға дейін, бұл изомерлеу белсенділігінің төмендеуімен бірге жүреді. Біз бұл корреляцияны изомеризация реакциясында байқаймыз.

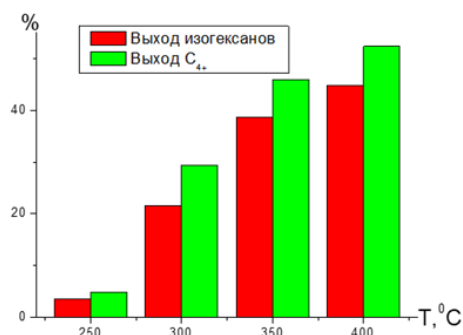
1-суретте температураға байланысты н-гексанның конверсиясының өзгеруі, изогександардың шығуы, изомерлер бойынша 0,35% Pd катализаторы көрсетілген.



1-сурет- температураның үрдісіне байланысты, 0,35% PdZ/CaHMM изогександардың шығуы, катализатордағы қ-гексанның изомерлеу процесінің селективтілігі мен конверсиясы

Температураның жоғарылауымен изогександардың шығуының өсуі, 350⁰C және 400⁰C кезінде селективтілік пен конверсия байқалады.

Na формасындағы белсендірілген монтмориллонитке қолданылатын Pd катализаторларында изогександардың шығуы мен температураның жоғарылауымен C₄₊ шығуының өсуі байқалады (2- сурет).



2– сурет-катализатордағы изогександар мен C₄₊ - изомерлердің шығуының температуралық тәуелділігі 0,35%Pd/NaHMM

3.4 Pd-күл катализаторлары н-гександы изомерлеу кезінде пиллалирленген AlZr қолданылады

3.4.1-3.4.2 Pd катализаторлардың пилларланған монтмориллонитке жағылған Al:Zr CaHMM физика-химиялық сипаттамалары. Палладий мөлшері 0,1-0,35% болатын PdZ / AlZrCaHMM катализаторларында н-гексанның изомерленуі

Оңтайлы температура кезінде 350-400⁰С Ca-түрінде пиллирленген м-ге қолданылатын Pd- катализаторындағы қ-гександы изомерлеу нәтижелері келтірілген.

9-кесте- PdZ/AlZrCaHMM- катализаторындағы н-гексанның изомеризациясы

Катализатор	α , %	SC ₆ ,	SC ₆₊ %	Өнімдердің шығу реакциясы, %						
				{C1-C4	i-Б	2-МБ	2,2	{C1-C4	i-Б	2-МБ
0,35%PdZ/AlZr CaHMM	56,8	79,1	93,6	0,2	0,5	3,0	25,2	19,8	45	8,17
0,1%PdZ/AlZrCaHMM	46,6	82,5	93,8	0,43	0,45	2,0	19,9	18,5	38,4	5,23
0,35%PdZ/AlZr CaHMM+HM	57,8	73,9	87,3	0,5	2,5	4,3	23,4	19,3	42,7	7,8
0,1%PdZ/AlZr CaHMM+HM	51,8	83,9	90,1	0,34	1,5	3,3	23,7	19,8	43,5	3,23

Н-гексанның конверсиясы Pd құрамының артуымен өседі және 56,8%-ға 0,35%-ға жетеді, изогексанның шығымы 45,0%-дан 400⁰С-қа дейін. 0,1% Pd-мен байланыс кезінде C₆ изомердің шығуы азаяды және ол 38,4% құрайды.

Морденитті катализатордың құрамына енгізу кезінде 0,35% Pd/AlZrCaHMM+HM белсенділікті арттырады және 57,8%, изогександардың шығуы 42,7% құрайды. C₆₊ изомерлер бойынша селективтілік 87,3-93,8% құрайды.

3.4.3-3.4.4 PdZ/AlZrNaHMM-катализаторлардың физика-химиялық сипаттамалары. Палладий мөлшері 0,1-0,35% болатын PdZ / AlZrNaHMM катализаторларында н-гексанның изомерленуі.

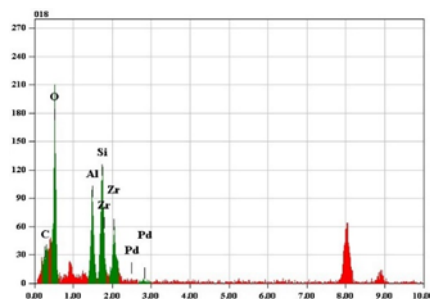
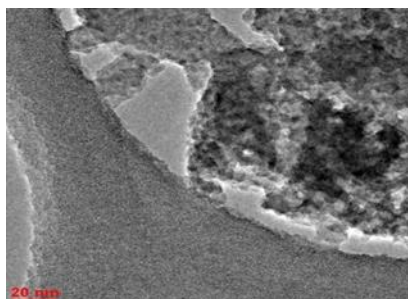
Оңтайлы температура 400⁰С кезінде зерттелген Pd катализаторларында қ-гександы изомерлеу нәтижелері 10-кестеде келтірілген.

Қ-гексанның максималды конверсиясы 0,35% Pd катализаторында табылды, ол 59,5% құрайды. Морденитті PdZ/AlZrNaHMM құрамына енгізу белсенділіктің аздап төмендеуіне әкеледі. Сонымен, 0,35% PdZ/AlZrNaHMM+HM катализаторында изогександардың максималды шығымы 43,8% құрайды, цеолитсіз катализаторда изогександардың шығымы 47,0% жетеді. Pd құрамы әртүрлі, сондай-ақ морденитпен модификацияланған катализаторлардағы C₆₊ изомерлер бойынша селективтілік 91,7-98,7% айтарлықтай жоғары болып қалады.

10-кесте - 0,1 және 0,35% PdZ/AlZrNaHMM - катализаторлардағы қ-гександы изомерлеудің белсенділігі, селективтілігі және өнімдерінің шығымдылығы

Катализатор	α , %	SC ₆ ,	SC ₆₊ %	Өнімдердің шығу реакциясы, мас. %						
				{C1- C4	i-Б	2МБ	2,2Д МБ	2М П	Σ C6	Σ C 7
0,35% PdZ/AlZrNaHMM	59,5	79,0	91,7	0,37	0,82	3,78	26,3	20,7	47,0	7,5
0,1%PdZ/ AlZrNaHMM	47,1	87,4	95,4	-	0,43	1,73	22,2	19,0	41,2	3,8
0,35%PdZ/AlZrNaH MM+HM	52,6	83,4	97,8	0,06	0,36	0,72	24,3	19,6	43,9	7,6
0,1%PdZ/AlZrNaH MM+HM	48,1	89,9	96,7	0,18	0,65	0,77	23,8	19,4	43,2	3,3

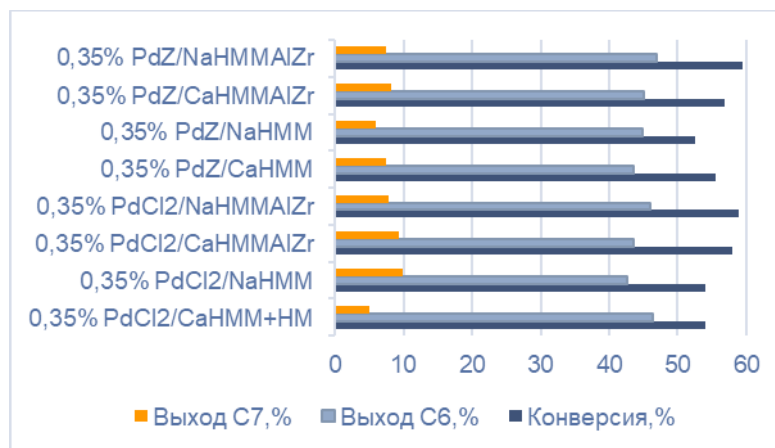
Палладий бөлшектерінің дисперсиялығы, пиллалирленген AlZrNaHMM-ге жаққанда электронды микроскопта анықталған (АЖЭМ). Pd-ның нанобөлшектері тасымалдағыштың бетіне біркелкі бөлінген. Тасымалдағышқа қолданылған кезде палладий бөлшектерінің мөлшері бастапқы күлмен бірдей (3,5-5,0 нм) сақталады. Сонымен қатар, рентгендік энергия дисперсиясының микроанализімен (EDX analyzer) сканерлеу режимінде зерттеулер жүргізілді, онда Pd, Al және Zr мазмұны расталды.



3- сурет Pd-күл/AlZrNaHMM+HM катализаторының АЖЭМ суреттері: а-мөлдір микроскопия (үлкейту 500000), б-сканерлеу режимі

Алынған мәліметтердің нәтижелері бойынша катализаторлардың PdCl₂ және Pd - күл изомерлеу белсенділігі туралы нәтижелермен салыстыру

жүргізілді, қ-гексанның конверсиясы және изомерлердің шығымы тұрғысынан палладий күлдерінен катализаторларда жоғары нәтижелер алынғандығы көрсетілді. Морденит қоспасыз бағаналы алюминий - цирконий монтмориллонитіне салынған 0,35% Pd – күл қ-гексан изомерлену процесінде ең белсенді болып табылады (4-сурет).



4- сурет- Ең тиімді катализаторлардағы C₆ және C₇ изомерлерінің шығымы және конверсиясы

3.4.5 0,35% PdZ/AlZrNaHMM катализаторында бензиннің жеңіл фракциясының изомерленуі

0,35% Pd-күл/ AlZrNaHMM қ-гексанның изомерлену реакциясында ең жоғары белсенділікті көрсеткендіктен, бұл катализаторда бензиннің жеңіл фракциясын (б.қ.-70⁰C) изомерлеу процесінде сынау керек болып көрінді.

Өртүрлі температурада 0,35% PdZ / AlZrNaHMM катализаторында бензиннің жеңіл фракциясын изомерлеу бензин құрамының айтарлықтай өзгеруіне және октан санының көбеюіне әкеледі.

Бензиннің жеңіл фракциясын изомерлеу процесінде катализатордың көлемі 50 мл катализаторлар жүргізілді (б.қ. - 70° C), о.с. (з.э.) 20,6 бірлікті құрады, негізінен қ-алкандардың изомерленуіне және олардың дегидроциклденуіне байланысты.

Сонымен, катализатордың құрылымдық сипаттамалары мен қышқылдық қасиеттері изомерлердің активтілігіне, селективтілігіне және шығымына әсер етеді; сонымен қатар, қ-алкандар изомерленуінде гидрогидрогендеу функциясын атқаратын белсенді металл бөлшектерінің күйі мен дисперсиясы белсенділікке белгілі бір әсер етеді.

Қ-гексанның изомерлену реакциясындағы ең жоғары белсенділікті PdZ / AlZrNaHMM көрсетті, оның конверсиясы 59,5% құрады, изогексанның шығымы 47,0%.

ҚОРЫТЫНДЫ

1. Палладий полиоксомолибдаттарын ыдырату арқылы алынған PdCl_2 және Pd -күл ерітінділерін пайдалана отырып, Na және Ca -нысандарда белсендірілген және AlZr - пиллалирленген Таган монтмориллониті (ММ) негізінде жаңа Pd -катализаторлар синтезделді, олардың фазалық және элементтік құрамы, текстуралық және қышқылдық сипаттамалары, сондай-ақ палладий бөлшектерінің дисперсиясы және тасымалдаушы бетіндегі бөлшектердің құрамы айқындалды.

2. ММ қышқылымен активтендіру сілтілік және сілтілі жер металдарының мөлшерін ММ-ге азайтуға мүмкіндік береді, ММ құрамын осылайша әр түрлі формаларда стандарттауға, ал бағаналы ММ сатысы нақты беттің ұлғаюына, мезопоралардың көбеюіне және қышқылдықтың жоғарылауына ықпал ететіндігі көрсетілген.

3. Зерттелген Pd катализаторлары олардың жоғары изомерлеу белсенділігін қамтамасыз ететін орташа күшті қышқыл орталықтарының басым болуымен және мезопоралық құрылымымен сипатталатыны көрсетілген.

4. Активтендірілген ММ-дегі Pd бөлшектерінің мөлшері ММ-нің алмастырғыш пішініне қарамастан 5-10 нм-ден 15-20 нм-ге дейін немесе одан да көп өзгереді. Мордениттің енгізілуі металл бөлшектердің агрегаттарының бұзылуына және олардың санының азаюына, сондай-ақ бөлшектердің тасымалдаушы бетіне біркелкі таралуына ықпал етеді, бірақ бөлшектердің мөлшері мен олардың агрегаттары аз өзгереді. Жоғары ажыратымдылықтағы мөлдір электронды микроскопия әдісімен күлдегі палладий бөлшектерінің мөлшері оларды тасымалдағышқа қолданған кезде сақталатындығы көрсетілген.

5. Изомерлеу белсенділігі мен PdCl_2 ерітінділерінен Pd катализаторларындағы Ca -және Na -формаларында активтендірілген және AlZr -пиллалирленген ММ негізінде әртүрлі тасымалдаушыларға қолданылатын Pd күлдеріндегі орташа қышқыл орталықтарының саны арасындағы байланыс табылды.

6. Тікелей айдалатын бензиннің жеңіл фракциясын изомерлеу үрдісінде (н.к.-70°С) шикізаттың температурасы мен көлемдік берілу жылдамдығын түрлендірген кезде катализатор көлемі 50 мл реакторда 0,35% PdZ/AlZrNaHMM - катализатор сынақтары жүргізілді. Үрдісті жүргізудің оңтайлы жағдайларында о.с. (з. ә.) өсімі негізінен қ-алкандардың изомеризациясы және олардың дегидроциклденуі есебінен 20,6 бірлікті құрағаны көрсетілген.

7. C_{4+} изомерлерімен (98,3-98,8%) және гидрокрекинг өнімдерінің із мөлшерімен 26,3-26,0% және 47,0-46,0% - ға тең болатын диметилбутанның максималды шығуын және диметил алмастырғыш C_6 -изомерлердің жиынтық санының шығуын қамтамасыз ету үшін нанодисперсті Pd -катализаторлардың оңтайлы құрамдары және қ-гександы изомерлеу үрдісінің шарттары әзірленген. Бұл катализаторлар жеңіл нафтаны изомерлеу үрдісінде құрамында цеолит бар катализаторларды алмастыру үшін тәжірибелік қолдану

мақсатында ұсынылуы мүмкін. Қ-гександы изомерлеудің оңтайлы катализаторларының құрамы 2 пайдалы модельдегі патентпен қорғалған.